



# Etude d'aérosol atmosphérique par spectrométrie de masse à très haute résolution

Guillaume Salque-Moreton

## ► To cite this version:

Guillaume Salque-Moreton. Etude d'aérosol atmosphérique par spectrométrie de masse à très haute résolution. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENU013 . tel-01140314

**HAL Id: tel-01140314**

**<https://theses.hal.science/tel-01140314>**

Submitted on 8 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Terre, Univers, Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Guillaume SALQUE-MORETON** »

Thèse dirigée par « **Didier VOISIN** » et  
codirigée par « **Jean-Luc JAFFREZO** »

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et de  
Géophysique de l'Environnement**  
dans l'**École Doctorale Terre, Univers, Environnement**

## Étude d'aérosol atmosphérique par spectrométrie de masse à très haute résolution

Thèse soutenue publiquement le « **11 Mars 2014** »,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Philippe SCHMITT-KOPPLIN**

Professeur, Université de Munich, Rapporteur

**Monsieur Abdelwahid MELLOUKI**

Directeur de Recherche, CNRS, Rapporteur

**Monsieur Yves GIMBERT**

Professeur, Université Joseph Fourier, Président

**Madame Marie CAMREDON**

Maître de Conférences, Université Paris-Est Créteil, Examinatrice

**Monsieur, Roland, THISSEN**

Chargé de Recherche, CNRS, Examineur

**Monsieur Didier VOISIN**

Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Directeur de Thèse







*Thèse réalisée au* Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement  
54 Rue Molière

38401 Grenoble

Web : [lgge.osug.fr](http://lgge.osug.fr)

*Sous la direction de* D. Voisin      [didier.voisin@ujf-grenoble.fr](mailto:didier.voisin@ujf-grenoble.fr)  
J.-L. Jaffrezo      [jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr](mailto:jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

*Financement* Allocation de recherche de la Région Rhône-alpes



# Résumé

L'aérosol atmosphérique est un acteur important du changement climatique global et présente un impact sanitaire non-négligeable. Les composés organiques représentent une fraction majeure de l'aérosol atmosphérique terrestre. Du fait de l'extrême complexité de cette fraction organique et des processus dynamiques qui l'animent, une part importante de celle-ci n'est pas clairement identifiée à ce jour malgré des techniques d'analyses toujours plus nombreuses. Mieux connaître ces composés permettrait de réduire les incertitudes concernant les influences de l'aérosol organique sur le réchauffement global.

Dans cette thèse, nous avons voulu explorer la richesse d'information fournie par une technique innovante : la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). La haute-résolution du LTQ-Orbitrap fournit une extrême précision sur la masse des molécules analysées qui permet d'en identifier les formules brutes et donc leur composition chimique. Les techniques du traitement du signal HRMS développées sont, dans un premier temps, appliquées sur des systèmes simples afin de tendre, dans un deuxième temps, vers une caractérisation chimique de l'aérosol ambiant .

Tout d'abord, nous avons utilisé cette nouvelle méthode de caractérisation afin d'élucider en laboratoire des mécanismes de production de l'aérosol se déroulant en phase aqueuse. Les systèmes « simples » utilisés ne sont composés que d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ; cela permet une identification moléculaire univoque. Associée à une caractérisation par RMN, la HRMS nous permet d'identifier des voies de fabrication de composés de faible poids moléculaires (acides carboxyliques, aldéhydes, cétone) ainsi que des composés à haut poids moléculaire : les oligomères formés se transforment en HULIS au cours de leur vieillissement. Le fait que la méthacroléine (MACR) et la méthyl-vinyl-cétone (MVK), les deux principaux produits d'oxydation de l'isoprène, forment des AOS en phase aqueuse avait été précédemment montré. Ce travail montre

que les précurseurs des AOS sont différents selon l'isomère et que les séries d'oligomères formées atteignent 1400 Da.. L'étude HRMS des produits permet de proposer un mécanisme radicalaire d'oligomérisation de la MVK. L'analyse HRMS des produits de la MACR montre qu'en plus du mécanisme valable pour la MVK, la réactivité de la MACR engendre co-polymérisation et production d'Hulis. Une signature HRMS des Hulis a été mise en évidence.

Ensuite, nous avons utilisé les méthodes de traitement de données HRMS pour tenter de les appliquer à l'identification d'aérosol ambiant. Une compréhension détaillée des sources et des procédés de transformations de l'aérosol organique ambiant est nécessaire. L'investigation de la composition chimique des particules de matière fine et ultrafine peut être apportée par HRMS. L'ESI-Orbitrap apporte une description moléculaire qui détermine les propriétés chimiques et physiques de l'aérosol organique. Les particules ont été échantillonnées selon leur taille respective. Les prélèvements ont été faits à Grenoble en été et en hiver. Une comparaison « saisonnière » a permis d'identifier des signatures chimiques différentes. Cependant, l'identification moléculaire exhaustive d'aérosol ambiant reste limitée du fait de la grande diversité des éléments chimiques qui le composent. La présence d'atomes tels que l'azote, le soufre, le sodium, mais aussi de potassium, calcium, magnésium, etc. rend complexe l'attribution moléculaire au-delà d'une certaine masse moléculaire qui dépend également de la résolution fournie par le LTQ-Orbitrap à une masse donnée.

Enfin, une intercomparaison est établie avec des échantillons d'une troisième campagne prélevées en proximité routière MOCOPO.

**Mots clés** : Aérosol Organique, Spectrométrie de masse à haute-résolution, Phase aqueuse.

**A study of Atmospheric Organic  
Aerosols by High-Resolution Mass  
Spectrometry**





# Abstract

Atmospheric aerosol has an important impact on the radiative balance of Earth and on human health. Organic compounds represent the major fraction of atmospheric aerosol particles; despite a growing number of analytical techniques a large part of the organic fraction is still not well characterized. A detailed understanding of the sources, transformations processes and fates of organics aerosols is needed. This work investigates the ability of the ESI-Orbitrap to characterize the chemical composition of organic molecules of aerosol. Applied firstly to simples in-lab controlled systems (C, H, O, Na only), HRMS data treatment are then used to characterize the complexity of ambient aerosol.

Firstly, experimental and analytical methods were developed to unveil mechanistic ambiguities that were previously shown. Methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK) (the two main gas phase atmospheric oxidation products of isoprene) were known to form oligomers and secondary organic aerosol (SOA) upon aqueous phase OH-oxidation and subsequent water evaporation. For the two precursors, ESI-MS analysis of the reacting solutions brought clear evidence for the formation of oligomer systems having a mass range of up to 1400 Da.. Taking advantage of the regularities observed in the oligomer systems mass spectra, Kendrick data treatment was developped and the ESI-HRMS data were used to propose stoichiometries for more than 75% of the observed signal. We show here that MVK produces oligomers through a radical mechanism. In addition, MACR oligomers production mechanism is more complexe as copolymerization was observed. Moreover, we show here that MACR oligomers aging give rise to HUmic-Like-Substances production, an HULIS HRMS signature was then evidenced.

Recently, to enhance the poor understanding of aerosol functionalization in the atmosphere a new conceptual framework for the description of the aerosol was developped.

This new framework is almost exclusively based on High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) data, as this instrument gives access to average H:C, N:C and O:C ratios for the bulk aerosol. Conversely, Orbitrap-HRMS provide a resolution of 100,000 at  $m/z$  400, with a mass range 50 – 2000 amu, enabling stoichiometry retrieval up to higher masses than the AMS. Coupled to a “soft” electrospray ionization method, Orbitrap-HRMS gives O:C and H:C ratios on entire molecules in the analysed mixture.

Finally, we used samples from three contrasted field campaigns: the two first at an urban kerbside site in summer and in winter, the third one in the roadway vicinity (Grenoble, France). Accelerated Solvent Extraction provides a clear overview of the chemical composition of organic extracts from aerosol particles collected at different season at an urban site. The elemental composition was obtained within 2-5 ppm, on the range 150-300  $m/z$ . However, this study shows that both ionization polarity were needed to get a complete picture of the chemical composition of the samples. We showed that Esi-Orbitrap-HRMS allows to compute a statistical distribution of the elementary ratios that is different from a simple average value.

**Keywords:** HRMS, SOA.

# Remerciements

A Lulu.

J'adresse Tous mes Remerciements,

- A** Messieurs Abdelwahid Mellouki et Philippe Schmitt-Kopplin qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse,
- A** tous les membres du Jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail,
- A** Roland Thissen, Véronique Vuitton, et toute l'équipe de l'IPAG pour m'avoir laissé libre accès à leur Orbitrap,
- A** F.R.O.D. pour sa patience et son aide précieuse,
- A** Laurène Flandinet, pour sa bonne humeur qui a accompagné de nombreuses journées d'acquisitions,
- A** Anne Monod, Pascal Renard, Sylvain Ravier et toute l'équipe du LCE-IRA pour leur fructueuse collaboration, et pour m'avoir si souvent accueilli dans vos locaux.
- A** Didier et Jean-Luc, pour leur encadrement, et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée durant ces trois ans,
- A** Lucie, Saehee, Marco pour leur soutien, et sans mon travail de recherche n'aurait jamais été aussi agréable,
- Aux** Fannys, pour leur disponibilité, leur gentillesse, et leurs gâteaux,
- A** Benoît et Antoine, à Mick et Xav, à Julien et Tristan, ainsi qu'à mes parents pour leur soutien sans faille.



# Table des matières

Résumé	i
Abstract	v
Remerciements	vii
Table des matières	ix
Table des figures	xv
Liste des tableaux	xxi
Introduction	1
État de l'art et problématique liée à l'aérosol atmosphérique	5
1 Aérosols atmosphériques : définitions et problématiques	7
1.1 Les aérosols atmosphériques . . . . .	7
1.1.1 Définitions et réglementation . . . . .	7
1.1.2 Impacts . . . . .	9
1.1.3 Granulométrie de l'aérosol et processus physico-chimique. . . . .	11
1.1.4 Composition chimique globale . . . . .	15
1.2 Chimie de l'aérosol carboné . . . . .	16
1.2.1 Définitions . . . . .	16
1.2.1.1 EC/OC, Black/Brown Carbon : un continuum . . . . .	16

## TABLE DES MATIÈRES

---

1.2.1.2	Aérosol organique primaire et secondaire . . . . .	17
1.2.2	Descriptions traditionnelles de l'A.O. . . . .	19
1.2.2.1	Spéciation moléculaire . . . . .	19
1.2.2.2	Méthodes analytiques traditionnelles . . . . .	20
1.2.2.3	Attribution de Sources . . . . .	21
1.2.2.4	Masse manquante dans la modélisation de la fraction organique . . . . .	23
1.2.3	Vers de nouveaux mécanismes de production de l'aérosol organique secondaire . . . . .	25
1.2.3.1	Complexité de la fraction organique et nouvelles représentations . . . . .	25
1.2.3.2	La fraction Humic-Like . . . . .	28
1.2.3.3	Mécanismes hétérogènes de production de l'AOS . . . . .	29
1.2.3.4	Formation d'AOS en phase aqueuse . . . . .	29
1.2.3.5	Vieillessement de l'AOS . . . . .	31
1.2.4	Questions liées à la spéciation de l'Aérosol Organique . . . . .	31
	Points clés . . . . .	33

## 2 Outils de description moléculaire et fonctionnelle de l'aérosol organique.

	<b>Objectifs de la thèse</b>	<b>35</b>
2.1	Analyse fonctionnelle . . . . .	35
2.1.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier . . . . .	36
2.1.2	Résonance Magnétique Nucléaire . . . . .	38
2.2	Les techniques de spectrométrie de masse . . . . .	40
2.2.1	En ligne . . . . .	42
2.2.1.1	Analyse de particules individuelles par spectrométrie de masse à ionisation laser . . . . .	42
2.2.1.2	Spectrométrie de masse à ionisation chimique . . . . .	43
2.2.1.3	Spectromètre de Masse à Aérosol (AMS) . . . . .	43
2.2.2	Les techniques de spectrométrie de masse « hors-ligne » . . . . .	46
2.2.2.1	Couplage chromatographie/spectrométrie de masse : GC/MS et LC/MS . . . . .	46

2.2.2.2	Attribution moléculaire par spectrométrie de masse à ultra-haute résolution . . . . .	48
2.2.2.3	Caractérisation chimique moléculaire par spectrométrie de masse à ultra-haute résolution . . . . .	50
	Points clés . . . . .	53
2.3	Objectifs de la thèse : méthodologie et stratégie . . . . .	53

## **Matériels et développements méthodologiques pour la spectrométrie de masse moléculaire haute résolution 55**

### **3 Méthodes expérimentales pour la spectrométrie de masse à très haute-résolution ESI-Orbitrap-FTMS 57**

3.1	Caractéristiques de l'ESI-LTQ-Orbitrap . . . . .	58
3.1.1	Principe de fonctionnement . . . . .	58
3.1.2	Enjeu de la haute-résolution . . . . .	60
3.1.3	Précision en masse et calibrations . . . . .	64
3.1.3.1	Précision en masse . . . . .	64
3.1.3.2	Calibration externe . . . . .	65
3.2	Injection et Acquisition ESI-LTQ-Orbitrap . . . . .	67
3.2.1	Acquisition de spectres . . . . .	67
3.2.2	Choix du solvant d'ionisation . . . . .	70
3.2.3	Quantité de matière et sensibilité de l'Orbitrap . . . . .	72
3.2.4	Conclusion . . . . .	73
	Points clés . . . . .	74

### **4 Méthodes analytiques HRMS 75**

4.1	Outils de traitement du signal . . . . .	76
4.1.1	Artéfacts : bruit de fond et interférences . . . . .	77
4.1.2	Réduction des données . . . . .	78
4.1.3	Identification moléculaire : Attributor . . . . .	80
4.1.3.1	Diagramme MDvM : Représentation des masses exactes . . . . .	80
4.1.3.2	Attribution moléculaire . . . . .	81

## TABLE DES MATIÈRES

---

4.2	Développements analytiques pour l'aérosol organique. . . . .	84
4.2.1	Détection de séries d'analogues et représentation de Kendrick. . .	84
4.2.2	Visualisation et métriques pour l'aérosol organique . . . . .	87
4.3	Conclusion . . . . .	88
	Points clés . . . . .	90

## HRMS pour l'identification de composés de l'aérosol : Applications

**91**

### **5 Photooxydation d'isoprénoïdes en phase aqueuse 93**

5.1	Cadre d'étude des processus en phase aqueuse . . . . .	95
5.1.1	Radicaux HO <sup>°</sup> troposphériques . . . . .	95
5.1.2	Aérosol déliquescent et gouttelette d'eau du nuage . . . . .	95
5.1.3	Réactivité de la MACR et de la MVK . . . . .	97
5.1.4	Spectrométrie de masse à très haute résolution . . . . .	102
5.2	Étude HRMS de l'oligomérisation de la MVK en phase aqueuse . . . . .	104
5.2.1	Identification HRMS des oligomères : proposition d'un mécanisme réactionnel. . . . .	105
5.2.2	Validation du mécanisme radicalaire d'oligomérisation . . . . .	117
5.2.3	Conclusion et implication atmosphérique . . . . .	119
5.3	Oligomérisation de la méthacroléine en phase aqueuse . . . . .	120
5.3.1	Évolution temporelle des produits au cours de la photooxydation de la MACR . . . . .	121
5.3.2	Caractérisation HRMS des oligomères de la MACR : étude de la phase 2. . . . .	128
5.3.3	Vieillessement des produits de photooxydation : étude de la phase 3.	141
5.4	Enseignements tirés et Conclusion . . . . .	143
	Points clés . . . . .	145

### **6 Caractérisation HRMS d'aérosol ambiants 147**

6.1	Caractérisation globale . . . . .	148
6.1.1	Présentation des campagnes de prélèvement . . . . .	148



6.1.2	Méthodes de prélèvement . . . . .	148
6.1.3	Étude des bilans de masse . . . . .	151
6.2	Caractérisations moléculaires d'aérosols urbain . . . . .	154
6.2.1	Caractérisation par HRMS . . . . .	154
6.2.2	Évolution saisonnière . . . . .	158
6.2.3	Comparaison en taille . . . . .	161
6.2.4	Caractérisation d'aérosol de bord de route : Mocopo . . . . .	162
6.3	Discussion des résultats obtenus . . . . .	166
6.3.1	Conclusion sur les campagnes . . . . .	166
6.3.2	Discussion des résultats obtenus . . . . .	166
6.4	Conclusion . . . . .	169
	Points clés . . . . .	170
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>171</b>
<b>Annexes</b>		<b>175</b>
<b>A Publications</b>		<b>177</b>
<b>B Résultats Toit CERMO</b>		<b>205</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>213</b>



# Table des figures

0.0.1	Moyenne annuelle, au sommet de l'atmosphère, des RFari . . . . .	2
1.1.1	Carte mondiale des aérosols . . . . .	8
1.1.2	Liste des forçages radiatifs naturels et anthropiques, entre 1750 et 2005 . . . . .	10
1.1.3	Représentation des différents effets de l'aérosol sur le climat . . . . .	11
1.1.4	Répartition granulométrique des aérosols . . . . .	12
1.1.5	Description des processus dynamiques de l'aérosol . . . . .	14
1.1.6	Bilan de masse en Europe . . . . .	16
1.2.1	Classification et structure moléculaire des composés de l'aérosol carboné . . . . .	17
1.2.2	Compréhension actuelle des mécanismes d'oxydation homogènes . . . . .	19
1.2.3	Bilan de masse moyen des PM <sub>2.5</sub> à Grenoble . . . . .	20
1.2.4	Contributions de sources à la matière organique ambiante . . . . .	22
1.2.5	Estimation des flux globaux de COV et AOS atmosphériques . . . . .	24
1.2.6	Modélisation incomplète des AOS . . . . .	25
1.2.7	Modélisation du vieillissement de l'aérosol organique . . . . .	26
1.2.8	Comparaison des séries temporelles entre ATOFMS et AMS . . . . .	27
1.2.9	Schéma de formation d'AOSaqueux et d'AOSgaz . . . . .	30
2.1.1	Approche « top-down » pour l'analyse de WSOC . . . . .	37
2.1.2	Spectres FTIR d' aérosols . . . . .	38
2.1.3	Spectres RMN . . . . .	39
2.2.1	Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse . . . . .	40
2.2.2	Techniques d'ionisation douce . . . . .	41
2.2.3	Schéma d'un Spectromètre de masse à Aérosols . . . . .	44
2.2.4	Classification de l'AO par des données AMS . . . . .	45

## TABLE DES FIGURES

---

2.2.5	Résolutions caractéristiques de différentes techniques séparatives . . . . .	47
2.2.6	Défaut de masse atomique de quelques isotopes . . . . .	49
2.2.7	Abondance et masse exacte élémentaire des isotopes stables . . . . .	50
2.2.8	Définition du voxel . . . . .	53
3.1.1	Schéma de fonctionnement du LTQ-Orbitrap-XI . . . . .	58
3.1.2	Principe d'injection de l'ESI et d'analyse Orbitrap . . . . .	59
3.1.3	Fonctionnement dynamique de l'Orbitrap . . . . .	60
3.1.4	Analogie sur la résolution analytique . . . . .	61
3.1.5	Pouvoir séparateur de l'Orbitrap . . . . .	62
3.1.6	Spectres UHR-MS . . . . .	63
3.1.7	Pouvoir séparateur en UHRMS . . . . .	64
3.1.8	Spectre du Calmix . . . . .	65
3.1.9	Stabilité temporelle de la calibration externe . . . . .	66
3.1.10	Erreur d'attribution absolue en fonction de la masse . . . . .	67
3.2.1	Saisie d'écran d'Xcalibur . . . . .	68
3.2.2	Efficacité de transmission selon le multipôle . . . . .	69
3.2.3	Validation visuelle de choix de la gamme de masse . . . . .	70
3.2.4	Influence du solvant d'ionisation . . . . .	71
3.2.5	Effet de la dilution sur l'ionisation . . . . .	72
4.1.1	Caractéristiques d'un pic spectrométrique . . . . .	78
4.1.2	Représentation des données HRMS . . . . .	79
4.1.3	Diagramme MDvM . . . . .	80
4.1.4	Panel d'attribution moléculaire d'Attributor . . . . .	81
4.1.5	Flowchart des modules d'Attributor . . . . .	83
4.2.1	Total Mass Difference Statistics . . . . .	84
4.2.2	Deux défaut de masse de Kendrick distincts : $CH_2$ (a) et $C_4H_6O$ (b) . .	85
4.2.3	Représentation $KMD^{C_4H_6O}$ de séries d'homologues . . . . .	86
4.2.4	Diagramme de Van Krevelen . . . . .	87
4.2.5	Degré moyen d'oxydation du carbone. . . . .	88
5.0.1	Structure chimique de l'isoprène, de MACR et de MVK . . . . .	94
5.1.1	Paramètres caractéristiques de la phase aqueuse . . . . .	96

---

5.1.2	Schéma du photoréacteur . . . . .	98
5.1.3	Spectres ITMS MACR et MVK . . . . .	99
5.1.4	AOS générés par nébulisation des produits d'oxydation de MACR par OH en phase aqueuse . . . . .	100
5.2.1	Chemins réactionnels de l'oxydation de MVK par OH° . . . . .	104
5.2.2	Erreur d'attribution et DBE pour MVK à t=90 min. avec m/z=50-500 Da., ESI (+) . . . . .	107
5.2.3	Diagramme Van Krevelen des produits identifiés par Attributor pour MVK à t=90 min. . . . .	107
5.2.4	Spectres HRMS des produits de la photooxydation de la MVK . . . . .	108
5.2.5	Dégradation de la MVK . . . . .	109
5.2.6	Diagramme de Kendrick en $CH_2$ et en $C_4H_6O$ des produits de MVK . . . . .	110
5.2.7	Séries en $C_4H_6O$ détectées par Sfinder pour mvk à t=70 min. . . . .	111
5.2.8	Construction de séries d'oligomères . . . . .	112
5.2.9	Schéma du mécanisme radicalaire d'oligomérisation de la MVK en phase aqueuse . . . . .	114
5.2.10	Proposition de mécanisme radicalaire d'oligomérisation de l'oxydation par OH de MVK en phase aqueuse . . . . .	116
5.2.11	Spectres de masse (UPLCS-ESI(+)-MS) . . . . .	117
5.2.12	Spectre UPLC-ESI-MS des produits de MVK . . . . .	118
5.3.1	Mécanismes des 3 principaux chemins réactionnels de la photooxydation de la MACR . . . . .	120
5.3.2	Évolution temporelle du pH libre et de la concentration d'O <sub>2</sub> . . . . .	123
5.3.3	Evolution temporelle des spectres HRMS des produits de photooxyda- tion de la MACR (20mM) . . . . .	124
5.3.4	Comparaison des spectres HRMS de la MACR (5mM et 20mM) . . . . .	125
5.3.5	Mesure TOC de l'extraction HULIS . . . . .	126
5.3.6	Mesure des acides dans les produits de photooxydation de la MACR concentrée . . . . .	127
5.3.7	Comparaison spectres HRMS MVK et MACR (20 mM) . . . . .	128
5.3.8	Oligomères résultants du mécanisme radicalaire . . . . .	129
5.3.9	Résultat Sfinder en $C_4H_6O$ des séries pour MACR concentrée en ESI(+) . . . . .	129
5.3.10	Les séries $C_4H_6O$ de la MACR . . . . .	131

## TABLE DES FIGURES

---

5.3.11	HMBC MACR t=5minutes . . . . .	132
5.3.12	Superposition DOSY MACR t=5min.(vert) et t=50 min. (bleu) . . . . .	133
5.3.13	Superposition DOSY MACR t=50min.(bleu) et t=180 min. (vert) . . . . .	134
5.3.14	Réactivité de l'acroléine en phase aqueuse. . . . .	134
5.3.15	Évolution temporelle de MDvM pour les produits de la MACR en ESI(+) 136	
5.3.16	Nombre de séries avec plus de 4 oligomères, pour la MACR . . . . .	137
5.3.17	Proportion de l'intensité totale des différentes séries . . . . .	137
5.3.18	Oligomérisation croisée MACR . . . . .	139
5.3.19	Mise en évidence de la copolymérisation . . . . .	140
5.3.20	Spectres HRMS du vieillissement des produits de la MACR . . . . .	141
5.3.21	Corrélation entre l'IndexHulis et la mesure TOC d'HULIS . . . . .	142
6.1.1	Résultats de l'attribution moléculaire directe. . . . .	149
6.1.2	Spectres ESI(-)FTMS d'aérosol ambiant . . . . .	151
6.1.3	Bilan de masse et spéciation organique de la campagne CERMO-Hiver . 152	
6.1.4	Bilan de masse de la campagne CERMO-été . . . . .	153
6.1.5	Bilan de masse et spéciation organique de la campagne Mocopo . . . . .	154
6.2.1	Spectres FTMS-Orbitrap . . . . .	155
6.2.2	Attribution moléculaire des 300 composés les plus intenses en CHONS . 156	
6.2.3	Contribution relative des sous-groupes . . . . .	157
6.2.4	DBE en fonction du nombre de carbone . . . . .	159
6.2.5	Index d'aromaticité, et ratios H/C et O/C . . . . .	159
6.2.6	Rapport moyen O/N et O/S . . . . .	160
6.2.7	Proportion des composés aliphatiques, oléfiniques et des aromatiques . . 164	
6.2.8	Proportion de composés azotés . . . . .	165
6.2.9	Masse moyenne des sous-groupes . . . . .	165
6.3.1	Représentation conceptuelle héritée de l'AMS . . . . .	167
6.3.2	État moyen d'oxydation du carbone en fonction . . . . .	168
B.1	CERMO-été PM2.5 ESI+ . . . . .	206
B.2	CERMO-été UF ESI+ . . . . .	207
B.3	CERMO-Hiver PM <sub>2.5</sub> caractérisation ESI(+) . . . . .	208
B.4	CERMO-Hiver PM2.5 ESI- . . . . .	209

## TABLE DES FIGURES

---

B.5	CERMO-hiver UF ESI- . . . . .	210
B.6	Mocopo PM10 ESI- . . . . .	211
B.7	Mocopo PMUF ESI- . . . . .	212





# Liste des tableaux

1.1	Exemple de quelques traceurs de sources primaires ou secondaires . . . .	21
2.1	Etudes sur la caractérisation (U)-HRMS d'AO . . . . .	51
3.1	Différences de masse exactes . . . . .	61
5.1	Rendement molaire des produits d'oxydation primaire de la MVK et de la MACR . . . . .	98
5.2	Paramètres des expériences de photooxydation . . . . .	102
5.3	Paramètres d'acquisition HRMS Orbitrap pour les produits de la MVK	103
5.4	Vérification de la calibration spectrale . . . . .	105
5.5	Résultats de l'attribution moléculaire directe en C,H,O . . . . .	106
5.6	Séries d'oligomères identifiées par ESI(+/-)HRMS. . . . .	113
5.7	Temps de prélèvement des échantillons . . . . .	121
5.8	Liste (non-exhaustive) des monomères des produits de la MACR . . . .	137
5.9	Eléments premiers d'autres séries pour la MACR . . . . .	140
6.1	Résumé des prélèvements pour les campagnes A, B et C. . . . .	150
6.2	Concentrations atmosphériques moyennes des PM identifiées . . . . .	152
6.3	Groupe­ments utilisés pour attribuer les pics spectrométriques en C,H,O,N,S155	
6.4	Composition en pourcentage du nombre total de composés identifiés par attribution moléculaire HRMS-ESI(+/-). . . . .	158
6.5	Moyenne ESI +/- des proportions obtenues par attribution. . . . .	161
6.6	Composition chimique des attributions . . . . .	163



# Introduction

## Cadre général et objectifs

Le bilan radiatif planétaire est affecté directement et indirectement par l'aérosol atmosphérique. Dans le contexte actuel de réchauffement climatique global, les forçages radiatifs engendrés par les aérosols souffrent de la plus grande incertitude (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007). En plus de leurs effets sur le bilan radiatif, les aérosols ont également un impact sanitaire avéré. De nombreuses études épidémiologiques montrent aujourd'hui que la pollution de l'air atmosphérique est à l'origine de cancers et insuffisances respiratoires ([Baduel 10] et références incluses).

En France, la pollution atmosphérique est surveillée en permanence par les AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air). Actuellement, seulement treize polluants sont réglementés en France et au niveau Européen. Si la quantité dans l'air de particules fines de diamètre inférieur à  $10\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) est mesurée et réglementée depuis plus longtemps, celle des  $\text{PM}_{2.5}$  n'est suivie que depuis 2010. La prise en compte des particules ultrafines dans la réglementation n'est pas effective, pourtant leur toxicité est déjà mise en évidence [Kumar 13]. Pour la pollution de l'air, la France est régulièrement rappelée à l'ordre, et récemment condamnée par l'UE à des amendes financières. Il est maintenant bien établi que les particules présentes dans l'atmosphère, d'origine naturelle ou anthropique, ont un impact sur la santé et contribuent à la dégradation de la qualité de l'air et au changement climatique.

L'aérosol atmosphérique est composé de particules solides ou liquides en suspension dans l'air et de tailles variées (Diamètre : 10nm -100 microns). L'aérosol est principalement composé d'ions, de métaux et d'une fraction carbonée. Cette fraction carbonée représente en Europe environ 50% de la masse de l'aérosol [Putaud 04a]. Dans la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique, outre le carbone élémentaire (EC), on

distingue l'Aérosol Organique Primaire (AOP), qui représente l'ensemble des aérosols directement émis dans l'atmosphère, de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS), produit dans l'atmosphère à partir de sources biogéniques et anthropiques primaires. Ces AOS, formés suite à des réactions de composés initialement gazeux, sont produits en quantité importante. Cependant, les modèles actuels sous-estiment la quantité d'AOS formés [Volkamer 06, Robinson 07] et leurs différents impacts (climat, santé) sont mal connus (figure 0.0.1). Cette sous-estimation de la quantité d'AOS présente dans l'atmosphère est confirmée par des mesures de terrain [Heald 05] qui indiquent des déficits dans la compréhension des précurseurs d'AOS souvent méconnus, et qui ne sont pas intégrés dans les modèles d'estimations [Carlton 09].

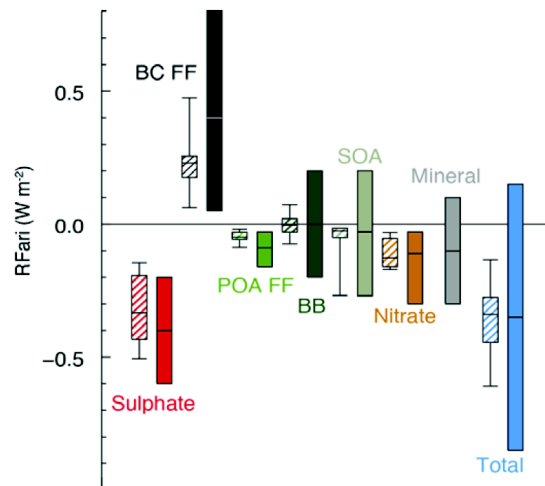


FIGURE 0.0.1: Moyenne annuelle, au sommet de l'atmosphère, des RFari (Forçage Radiatifs des Interactions Aérosols-Radiations) (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) dus aux différents types d'aérosols anthropique pour la période 1750 à 2010. Les rectangles « moustache » de couleur hachée donnent la valeur médiane (ligne), le domaine du 5eme au 95eme pourcentile (boite), et les valeurs minimales et maximales obtenus par modélisation et corrigés pour la période 1750 à 2010 (Aerocom II, « Myhre et al. 2013 »). Les rectangles de couleur unie montrent les meilleures estimations de l'Assessment Report 5 (AR5, IPCC 2013) et les incertitude à 90%. BC FF : black carbon issu de carburants fossiles et biocarburants, POA FF : aérosol organique primaire issus de carburants fossiles et biocarburants. BB : Aérosol de combustion de biomasse, et SOA pour aérosols organiques secondaires. Extrait de IPCC AR5 Draft 2013.

L'équipe CHimie de l'Atmosphère, Neige, et Glace (CHANG) du Laboratoire de Gla-

---

ciologie et Géophysique de l'Environnement effectue un travail d'ensemble pour alimenter cette question. Différentes approches sont utilisées : étude des sources de l'aérosol, caractérisation de sa composition, de ses processus et de sa réactivité. Sources et processus sont étudiés par l'intercomparaison de campagnes de prélèvement. La compréhension de la composition passe par la mesure du bilan de masse et de la spéciation organique. Par la mesure de 96 composés, on tente de reconstruire le bilan de masse de l'aérosol prélevé. Or, tous les bilans de masse montrent qu'il existe une fraction inconnue dans l'aérosol. Environ 20 % de la masse totale peut ainsi être explicitée, c'est l'approche traditionnelle de caractérisation de l'aérosol atmosphérique. C'est dans ce contexte que l'ESI-Orbitrap semble être une alternative prometteuse.

Pour tenter d'apporter des connaissances sur l'étude des AOS, une méthode d'analyse en spectrométrie de masse à très-haute résolution (HRMS) est développée. L'instrument, mis à disposition par l'Institut de Planétologie et d'Astronomie de Grenoble, est un ESI-LTQ-Orbitrap. Il nous permet d'accéder à l'identification des formules brutes des composés analysés. Cette technique récente apporte, en effet, une vision innovante au niveau de l'information moléculaire obtenue.

## Objectifs

En regard de cette problématique, les objectifs de la thèse sont les suivants :

- développer la méthodologie d'analyse de l'aérosol organique par spectrométrie de masse à très-haute résolution,
- utiliser la très-haute résolution pour lever les ambiguïtés rencontrées lors de l'étude de mécanismes d'oxydation en phase aqueuse de composés organiques, en particulier lorsque les produits de réaction comportent des oligomères,
- appliquer cette méthodologie très novatrice pour apporter des renseignements sur la fonctionnalité chimique à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique et ainsi décrire la variabilité annuelle de la fonctionnalisation de l'aérosol organique.

## Contributions

Les principaux apports attendus de cette thèse sont de 3 ordres.

- Méthodologiques : le développement de méthodes expérimentales et des outils de traitement automatisé des données Orbitrap doit permettre l'étude de l'aérosol orga-

nique.

- Mécanistique : En phase aqueuse, notre approche va permettre de suggérer des mécanismes réactionnels pour la formation d'oligomères et d'établir l'identité de certains intermédiaires réactionnels présentant des interférences isobariques dans les expériences analogues précédentes.

- Observation de la fonctionnalité organique de l'aérosol à l'échelle moléculaire : cette description, au niveau moléculaire, permettra de mieux cerner les sources et les mécanismes d'évolution de l'aérosol organique dans l'atmosphère. De plus, effectuée sur des échantillons déjà bien documentés (MOCOPO), elle permettra un enrichissement notable de la base de données en question.

### Organisation de la thèse

La première partie de cette thèse replace mes travaux de recherche de thèse dans leur contexte scientifique. La chimie de l'atmosphère revêt de nombreuses questions. Les instruments de mesure et d'analyse sont en constante évolution. La spectrométrie de masse à très haute résolution vient répondre à certaines attentes laissées par d'autres méthodes analytiques.

Dans la seconde partie, nous proposons des procédés expérimentaux et de traitement des spectres de masse pour l'Orbitrap pour l'étude de l'aérosol.

Enfin, la troisième partie est consacrée à l'application de la HRMS à deux types d'expériences. D'une part la HRMS est appliquée à l'identification de précurseurs d'AOS obtenus par photooxydation d'isoprénoides en phase aqueuse. Nous verrons comment la caractérisation de deux isomères permet de proposer un mécanisme réactionnel d'oligomérisation, afin de mieux comprendre la formation d'AOS dans les conditions de la gouttelette d'eau du nuage. D'autre part les méthodes HRMS-Orbitrap développées dans cette thèse sont utilisées pour la caractérisation d'aérosols ambiants, prélevés en milieu urbain. Afin de décrire la variabilité de la fonctionnalisation de l'aérosol organique, il est indispensable de caractériser la composition chimique de ces aérosols à l'échelle moléculaire. Pour conclure, une discussion critique sur l'intérêt de la méthode HRMS, ses limites et ses apports, est présentée.

# **État de l'art et problématique liée à l'aérosol atmosphérique**





# Chapitre 1

## Aérosols atmosphériques : définitions et problématiques

### 1.1 Les aérosols atmosphériques

#### 1.1.1 Définitions et réglementation

Pour le physico-chimiste, un aérosol est un cas particulier de fluide colloïdal dans lequel la phase dispersée est liquide ou solide, ou un mélange des deux, et la phase continue est un gaz (de l'air dans le cas de l'aérosol atmosphérique). L'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) limite dans ce cas la taille considérée pour les particules entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la gamme de taille pour laquelle la vitesse de sédimentation reste négligeable devant les autres processus d'élimination.

En sciences de l'atmosphère, l'aérosol désigne les particules présentes dans l'air (à l'exclusion de la phase gaz). Cela inclut une gamme de taille allant du nanomètre à plusieurs dizaines de micromètres, et donc dépasse la notion d'aérosol du physico-chimiste, puisque la fraction la plus grosse a une vitesse de chute non négligeable. Ces aérosols sont omniprésents dans l'atmosphère (figure 1.1.1), à des concentrations et avec des compositions chimiques et des distributions en taille variées. Cette notion d'aérosol s'oppose à celle d'hydrométéore (gouttelette de nuages, pluie, neige) par son contenu en eau. Dans le cas des hydrométéores, l'eau est le constituant ultra-majoritaire, ce qui n'est pas le cas pour l'aérosol. Les plus petits hydrométéores ont une taille com-

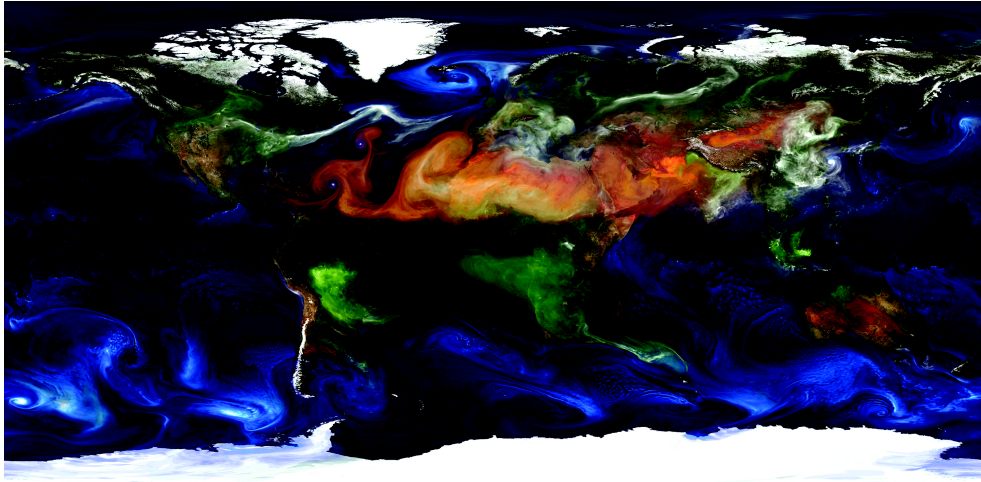


FIGURE 1.1.1: Carte mondiale des aérosols, modélisée par le Goddard Earth Observing System Model (GEOS-5), NASA. Les poussières apparaissent en rouge, et les aérosols marins en bleu. En vert : la fumée émanant d'incendies, alors que les particules de sulfate émises par les volcans et les fuel fossiles sont en blanc. Image crédit : William Putman, NASA/Goddard. [por ]

prise environ entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . L'aérosol contient également une quantité importante d'eau, même si celle ci est bien moindre que dans les hydrométéores : le contenu en eau liquide (LWC, Liquid Water Content) est compris entre 0.1 et  $1\text{g}/\text{m}^3$  pour les nuages [Shupe 01, Kasper-Giebl 00, Gioda 11], et entre 1 et  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les aérosols [Ervens 11].

Enfin, dans les réglementations ayant trait à la qualité de l'air, on parle de PM (Particulate Matter), ce qui désigne la masse sèche de particules en suspension. On parle de  $\text{PM}_{10}$  pour les particules de diamètre aérodynamique (voir définition au 1.1.3) inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , de  $\text{PM}_{2.5}$  en dessous de 2,5  $\mu\text{m}$  et de UF-PM pour la fraction ultrafine, en dessous de 0,15  $\mu\text{m}$ . En France et en Europe, la directive 2008/50/CE relative à la qualité de l'air ambiant impose aux états membres de limiter l'exposition de la population aux  $\text{PM}_{10}$ , et la législation fixe des valeurs limites d'exposition concernant la concentration moyenne annuelle ( $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Par ailleurs, elle fixe une concentration journalière ( $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) qui ne doit pas être dépassée plus de 35 fois par an. En France, ce sont les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui sont en charge de la surveillance des réglementations de qualité de l'air. Les dépassements observés en France pourraient coûter au moins 100 M€ en 2014 et 85 M€ les années suivantes en

amendes (au moins 11 M€) et en astreintes journalières (au moins 240 000 € par jour) [Min.Dev.Durable 13].

### 1.1.2 Impacts

Il est important de mieux connaître l'aérosol atmosphérique ainsi que ses processus d'évolution, car l'aérosol a une grande influence sur de nombreux aspects du système terrestre. En effet, les aérosols peuvent contaminer les sols et les précipitations ; ils influent également sur le climat et sur la qualité de l'air ambiant et de l'air intérieur.

L'impact des aérosols est aujourd'hui très marqué sur la visibilité, la santé humaine, et sur le climat. La visibilité peut être fortement amoindrie lorsque les concentrations en PM sont excessives. Cela peut se produire lors d'éruptions volcaniques ou d'épisodes de pollutions intenses perturbant parfois le trafic aérien [Wang 09], [Han 12], [Du 13].

#### Sur la santé

L'impact sanitaire des aérosols est avéré : de nombreuses études épidémiologiques montrent que la pollution de l'air est à l'origine de cancers et d'insuffisances respiratoires [Fang 13], [Huang 09]. Dans le corps humain, les PM<sub>10</sub> sont majoritairement arrêtées par les voies aériennes supérieures, tandis que les PM<sub>2.5</sub> pénètrent les voies respiratoires inférieures, et les UF-PM atteignent les bronchioles. L'importance relative de la taille et de la composition chimique dans les effets nocifs mis en évidence n'est pas clairement établie [Pope 06]. Des études épidémiologiques récentes démontrent que les PM<sub>2.5</sub> seraient responsables d'une augmentation de cancer du poumon et de maladies cardiovasculaires [Pekkanen 02]. En revanche, peu de données sont disponibles sur les effets des UF-PM. D'après [Sioutas 05], l'étude épidémiologique des UF-PM n'est pas évidente du fait de leur variabilité en composition selon les saisons, la météorologie, les sources d'émissions et leur volatilité [Delfino 05].

#### Sur le climat

Le bilan radiatif planétaire est affecté directement et indirectement par l'aérosol atmosphérique. Dans le contexte actuel de réchauffement climatique global, l'étude des forçages radiatifs engendrés par les aérosols est soumise à de grandes incertitudes, comme

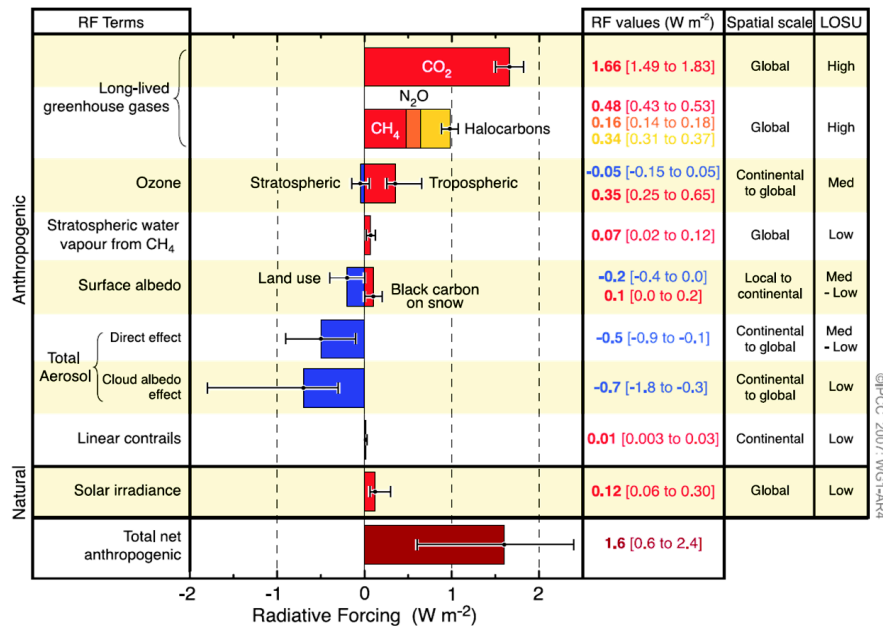


FIGURE 1.1.2: Liste des forçages radiatifs naturels et anthropiques, entre 1750 et 2005. L'activité humaine est responsable de changements importants sur les forçages radiatifs dûs aux gaz à effet de serre, à l'ozone, à la vapeur d'eau, et également aux aérosols. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes respectives. IPCC 2007

le montre la figure 1.1.2. Ces incertitudes résultent en partie de la complexité des interactions entre aérosol et bilan radiatif.

La première interaction (effet direct) concerne l'interaction directe entre rayonnement incident et aérosol. D'une part, les aérosols présents dans l'atmosphère diffusent les radiations solaires incidentes, augmentant ainsi l'albédo planétaire. Cela entraîne un refroidissement des couches sous-jacentes et de la surface. D'autre part, certains aérosols absorbent le rayonnement solaire incident. En plus du refroidissement des couches sous-jacentes, cette absorption provoque le réchauffement de la couche où se trouvent les particules absorbantes et perturbe ainsi le profil vertical de température. Les particules absorbantes sont principalement les aérosols terrigènes (poussières), le « black carbon », issu des combustions, et le « brown carbon » qui est la fraction organique qui contribue à l'absorbance des aérosols. L'effet direct dépend donc des propriétés physico-chimique des particules, et en particulier de l'importance relative des absorbeurs (dust, black et brown carbon) par rapports aux diffuseurs purs (aérosol marin, sulfates et nitrates

d'ammonium).

Le second effet (effet indirect) est lié aux nombreuses interactions entre l'aérosol et la microphysique du nuage. La concentration et la composition chimique de l'aérosol influence le nombre de CCN (Cloud Condensation Nuclei) et d'IN (Ice Nuclei) ce qui peut augmenter l'albédo, le temps de vie et l'épaisseur des nuages, et ainsi changer leur bilan radiatif.

Enfin, l'effet semi-direct représente l'interaction très spécifique entre absorption du rayonnement solaire direct par les aérosols absorbeurs et la micro-physique du nuage : en réchauffant la couche contenant l'aérosol, l'absorption d'énergie solaire directement par ces particules peut diminuer le temps de vie et la taille des gouttes du nuage. La figure 1.1.3 résume et schématise ces interactions entre aérosols et nuages. Ces effets sont directement liés aux propriétés physico-chimique de l'aérosol et demeurent une des principales sources d'incertitudes dans les projection climatiques sur le XXI<sup>ème</sup> siècle.

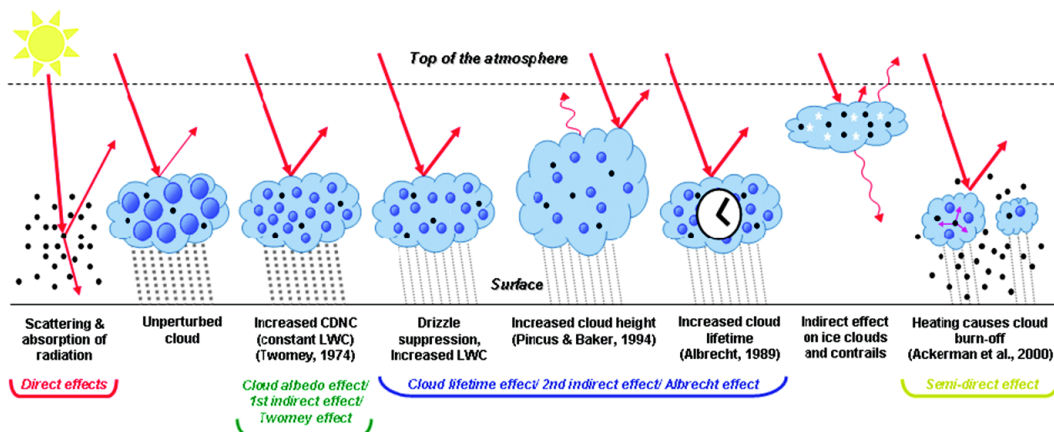


FIGURE 1.1.3: Représentation des différents effets directs, indirects, et semi-direct des aérosols sur le climat. IPCC 2007

### 1.1.3 Granulométrie de l'aérosol et processus physico-chimique.

Une population d'aérosol se caractérise par sa composition chimique, sa radioactivité éventuelle, sa distribution en taille, sa charge électrique, et ses propriétés optiques. De part leur taille, les particules ont une vitesse de sédimentation relativement faible, et

sont plutôt stables dans le champ gravitationnel terrestre. On définit le diamètre aérodynamique d'une particule comme le diamètre d'une sphère de densité de  $1\text{g.cm}^{-3}$  qui aurait la même vitesse de chute que la particule considérée.

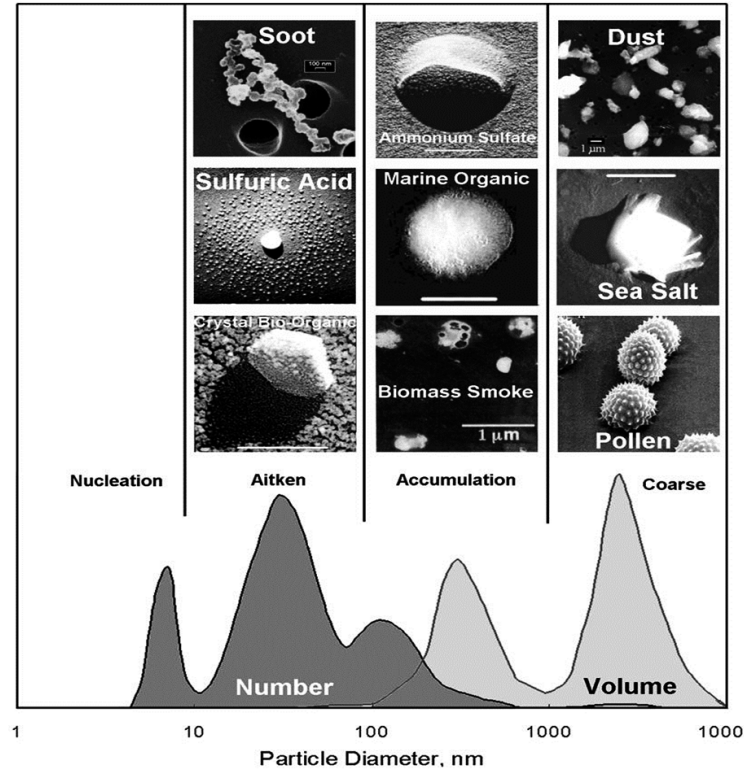


FIGURE 1.1.4: Répartition granulomorphique et granulométrique des aérosols en nombre et en volume selon des modes distincts. Source : Aerosols by Dahl (2005)

La distribution granulométrique de l'aérosol est une de ses propriétés fondamentales. Elle est toujours multimodale, avec des modes qui seront plus ou moins importants selon qu'on s'intéresse à la distribution en masse ou à la distribution en nombre, comme on peut le voir sur la figure 1.1.4. On parle en général du mode de nucléation pour les particules de diamètre aérodynamique compris entre 1 et 30 nm, du mode d'Aitken pour celles de 20 à 200 nm, du mode d'accumulation regroupant les particules de 100 nm à environ 1-2  $\mu\text{m}$ , et enfin du mode grossier pour les particules de taille supérieure. De ce fait, les aérosols voyagent dans l'atmosphère au rythme des vents. Par exemple, les poussières Sahariennes issues du désert africain peuvent se retrouver en Amérique du Sud en suivant les Alizées [Savoie 89][Trapp 10][Bozlaker 13][Prospero 13].

Ces différents modes reflètent les processus de formation et de transformation de l'aérosol (cf paragraphe suivant), ce qui se traduit par une chimie souvent très différenciée selon la taille, comme le montrent les illustrations sur la figure 1.1.4. La taille des particules détermine l'appartenance d'une particule à une population caractéristique de sa source d'émission.

Les sources d'émission d'aérosol sont nombreuses, elles peuvent être biogéniques ou anthropiques, primaires ou secondaires (voir 1.2.1.2). Un aérosol primaire est directement émis dans l'atmosphère, alors qu'un aérosol secondaire est issu de réactions *in situ*. Parmi les sources primaires, on distingue les sources naturelles (embruns marins, poussières terrigènes, feux de forêt, biogéniques, volcaniques) des sources primaires anthropiques (agriculture, chauffage résidentiel, transport, industries). Les productions secondaires peuvent être organiques ou inorganiques (sulfates, nitrates, etc.).

La formation de l'aérosol résulte d'un ensemble de processus dynamiques présenté sur la figure 1.1.5 :

- **nucléation** : la formation de petits aérosols (de taille nanométrique) s'effectue à partir de l'agrégation de molécules gazeuses donnant lieu à des agrégats (clusters) stables thermodynamiquement. Les gaz impliqués dans ce processus sont des gaz peu volatils, et incluent l'acide sulfurique et l'ammoniac gazeux [Smith 05] voire des amines [Smith 10], des produits iodés [O'Dowd 02] ou des produits d'oxydation d'espèces organiques [Laaksonen 08, Holmes 07]. Les détails de ces processus restent encore assez mal connus, même si des progrès considérables ont été faits dans la dernière décennie [Kulmala 13]. (voir 1.2.1.2)
- **coagulation** : elle s'effectue en raison de l'agitation du milieu. En pratique, cela se résume à la coagulation brownienne liée à l'agitation thermique des aérosols (mouvement brownien). Ce processus est responsable du transfert de masse du mode de nucléation vers le mode d'Aitken, qui s'accompagne par une réduction importante du nombre de particules par unité de volume.
- **condensation/évaporation ou conversion gaz/particule** : Des composés gazeux à faible pression de vapeur saturante peuvent condenser sur les aérosols existants. A l'inverse, des composés condensés dans la matière particulaire peuvent s'évaporer. Ce transfert de masse est gouverné par le gradient de concentration entre la phase gazeuse loin de l'aérosol et la phase gazeuse à la surface de l'aérosol, mais aussi par les propriétés chimiques des espèces [Barsanti 06, Barsanti 05,



Barsanti 04].

- **transfert de masse vers les gouttes de nuage** : Une partie du spectre des aérosols joue le rôle de noyaux d'activation pour la formation des gouttes de nuages en milieu sursaturé.
- **réactions en phase hétérogène** : Les réactions à la surface de la matière condensée (particules et gouttelettes de nuage ou de brouillard) peuvent avoir un impact significatif sur la photochimie en phase gazeuse et les aérosols (voir 1.2.3.3). La formation du sulfate, par exemple, est effectuée principalement par des réactions chimiques en phase aqueuse (voir 1.2.3.4).

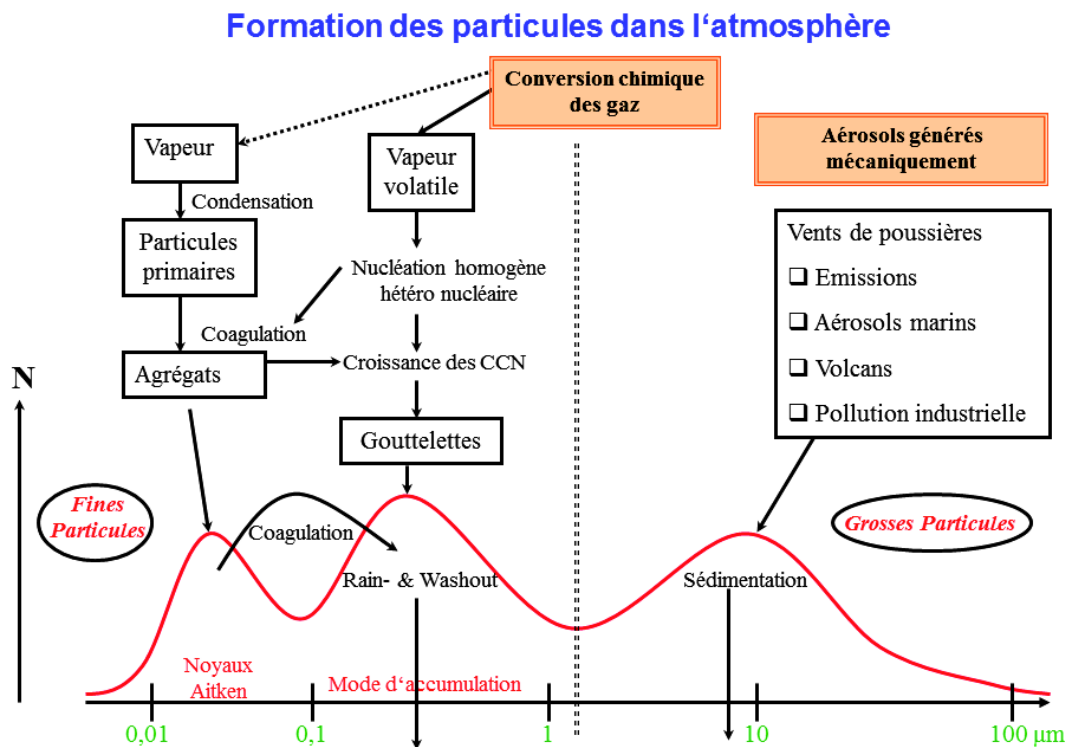


FIGURE 1.1.5: Description des processus dynamiques de l'aérosol

Après émission et formation, les aérosols sont transportés dans l'atmosphère sur des distances et des durées très variables. Ils peuvent voyager de quelques mètres à plusieurs milliers de kilomètres et ce pour une durée de quelques minutes à plusieurs semaines dans



la troposphère, avant de se déposer par dépôt sec ou humide. La diversité des processus et des sources de l'aérosol rend complexe la caractérisation chimique d'un tel mélange.

Tous les effets et impacts de l'aérosol sont directement liés à sa composition chimique et à sa taille. De même, de nombreux paramètres physiques des particules (hygroscopicité, propriétés optiques) dépendent de la composition chimique de l'aérosol.

### 1.1.4 Composition chimique globale

La composition chimique globale des aérosols peut être décomposée en une fraction inorganique, une fraction carbonée et de l'eau [Jacobson 00]. La fraction inorganique comporte les ions majeurs (nitrate, sulfate, ammonium, sodium, chlorure, potassium, calcium, magnésium), et des métaux dont les principaux (Al, Si) proviennent des poussières apportées par diverses sources souvent anthropiques. La fraction organique est souvent décomposée en carbone élémentaire (EC) et carbone organique (OC). La caractérisation globale de l'aérosol permet de décrire son bilan de masse, à savoir contrôler que la masse ainsi mesurée correspond bien à la masse totale des PM mesurée indépendamment, par TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) par exemple.

La prépondérance des différentes espèces chimiques dépend de la taille des PM étudiées. Une étude de [Putaud 04b] présente le bilan de masse en Europe, en été, de PM pour deux classes de particule : les PM sub- $\mu\text{m}$  dont le diamètre est inférieur à  $1\mu\text{m}$  comme le montre la figure 1.1.6(a) et les PM sup- $\mu\text{m}$  dont le diamètre est supérieur à  $1\mu\text{m}$  (figure 1.1.6(b)). La différence de composition chimique entre les deux tailles de particule est flagrante pour tous les sites présentés : le mode fin (submicronique) est composé essentiellement d'OC (WSOC et NWSOC), EC, nitrates, sulfates et ammonium ; le mode grossier comprend principalement d'autres espèces telles que le calcium ou les sels marins. Ces bilans de masse montrent également une importante fraction « inconnue ». Les auteurs proposent la présence d'eau dans l'aérosol ou la sous-estimation des concentrations en matière organique pour expliquer cette fraction inconnue.

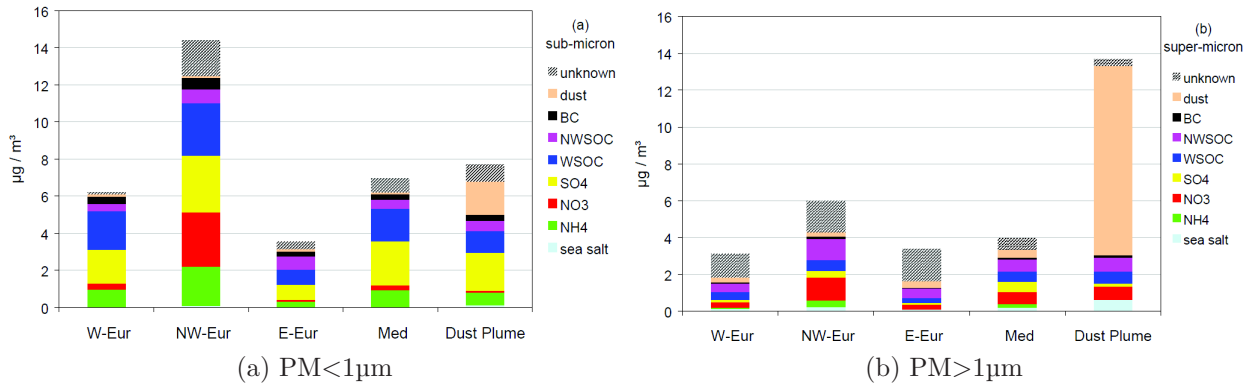


FIGURE 1.1.6: Bilan de masse : compositions chimiques en Europe de l'Ouest, Nord-Ouest, Est, en méditerranée et en panache de poussières crustales des  $\text{PM} < 1\mu\text{m}$  (a) et  $\text{PM} > 1\mu\text{m}$  (b) mesurées en été. (N)WSOC : (Non) Water Soluble Organic Carbon.  $\text{OC} = \text{NWSOC} + \text{WSOC}$ . Extrait de [Putaud 04b]

## 1.2 Chimie de l'aérosol carboné

### 1.2.1 Définitions

#### 1.2.1.1 EC/OC, Black/Brown Carbon : un continuum

L'aérosol carboné représente la fraction de l'aérosol atmosphérique qui contient du carbone à l'exception du carbone inorganique ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Il est en général séparé en carbone élémentaire (EC) et carbone organique (OC), qui sont définis par la mesure thermo-optique qui permet de les séparer. D'une part, EC représente la fraction la plus graphique et réfractaire de la fraction carbonée, et s'apparente au Black Carbon [Petzold 13]. Cependant, les définitions respectives de EC et BC ne sont pas tout à fait identiques [Baumgardner 12].

- Le Black Carbon (BC) (également connu sous les appellations suie, carbone élémentaire, équivalent black carbon, ou black carbone réfractaire) représente la matière carbonée noire provenant principalement de combustion incomplète de biomasse ou de fuel fossiles. Le BC absorbe la lumière et son indice de réfraction est indépendant de la longueur d'onde dans le visible et le proche-visible.
- Le Carbone Élémentaire (EC) correspond à une substance ne contenant que du

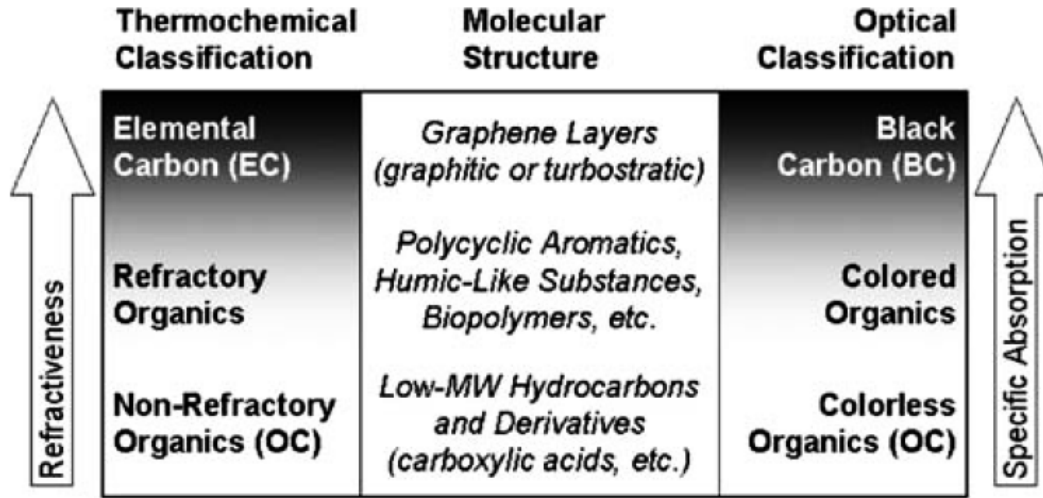


FIGURE 1.2.1: Classification et structure moléculaire des composés de l'aérosol carboné, selon les différentes méthodes de classification optique ou thermo-chimique. Colored Organics= Brown Carbon. Extrait de [Pöschl 03]

carbone qui n'est pas lié à un autre type d'atome.

La méthode de distinction thermo-optique entre EC et OC effectuée sur des filtres en laboratoire diffère de la méthode optique utilisée dans les stations de mesure atmosphérique. De plus, [Schmid 01, Baumgardner 12] montrent, lors d'une intercomparaison entre laboratoires, que la mesure de EC peut varier de plus d'un ordre de grandeur selon la méthode de mesure.

D'autre part, OC recouvre le carbone associé à la matière organique présente dans l'aérosol, et est constitué d'une fraction soluble dans l'eau (WSOC), et d'une fraction insoluble (NWSOC). Enfin, il existe une fraction organique qui n'est pas du Black Carbon mais qui absorbe les radiations du spectre ultra-violet, et qui présente une couleur marron. Ce Brown Carbon (BrC) est constitué de composés tels que les HULIS (HUmic-Like-Substances), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) [Andreae 06] (figure 1.2.1). L'ensemble des composés organiques, du black carbon et du carbone élémentaire représente jusqu'à 50% des  $PM_{2.5}$  ([Pöschl 03] et références incluses).

### 1.2.1.2 Aérosol organique primaire et secondaire

Comme nous l'avons vu plus haut, la fraction organique de l'aérosol (AO) représente en été jusqu'à plus de 50% de la masse totale [Reinhardt 07] et entre 20 et 90% de la masse

de la fraction submicronique. Elle est omniprésente dans l'atmosphère ([Jimenez 09] et références incluses). On distingue deux types d'aérosol organique : les aérosols organiques primaires (AOP) et les aérosols organiques secondaires (AOS). Au niveau global, environ 20 % de la masse de l'AO est primaire.

Les AOP sont directement émis de sources naturelles ou anthropiques par la combustion fossile et de biomasse et dans une bien moindre mesure par la remise en suspension de débris végétaux [Gelencsér 07, Legrand 07]. Les AOS proviennent de réactions chimiques homogènes ou hétérogènes qui se déroulent dans l'atmosphère. D'un point de vue chimique, les composés secondaires sont au final plus fonctionnalisés, plus polaires et donc moins volatils que leurs précurseurs.

L'AOS est principalement produit par réaction d'oxydation en phase gaz de COV (Composés Organiques Volatils) biogéniques ou anthropiques avec des oxydants tels que l'ozone, les radicaux hydroxyles ou nitrates. Les composés organiques de faible volatilité ainsi formés se condensent ensuite vers la phase particulaire. Bien sûr, cette condensation peut avoir lieu après un nombre variable d'étapes d'oxydation en phase gazeuse. Cette condensation peut se faire sur des aérosols préexistants ou par nucléation homogène de nouvelles particules. L'ensemble de ces processus est généralement groupé sous le terme de conversion Gaz - Particule. Une fois en phase particulaire, les produits condensés peuvent poursuivre leur oxydation, rendant l'ensemble du mécanisme fort complexe [Kroll 08]. La figure 1.2.2 représente ces transformations complexes. Les multiples étapes d'oxydation en phase gaz et particulaire conduisent à la production d'espèces très peu volatiles. L'oxydation complète se termine par l'obtention de composés carbonés tels que  $CO_2$  et  $CO$ .

Les AOS formés par oxydation d'espèces en phase gaz représentent une part importante de l'AO [Goldstein 07], cependant nous verrons qu'il existe d'autres mécanismes réactionnels susceptibles de produire une fraction non-négligeable de l'AOS.

La distinction entre les deux classes d'AO n'est pas toujours évidente car les AOP réagissent rapidement dans l'atmosphère, et leur évolution après émission est peu caractérisée [Murphy 06, Zhang 07, El Haddad 13]. L'AOS est, selon sa définition traditionnelle, formé par photochimie en phase gaz, suivie d'une adsorption de produits semi-volatils sur l'OA préexistant. Or, il a été montré que 50 à 75% de l'AOP est semi-volatil [Shrivastava 06]. L'AOP peut donc prendre part à la réactivité en phase gaz en s'évaporant [Robinson 07]. Cette fraction semi-volatile peut être classée à la fois comme

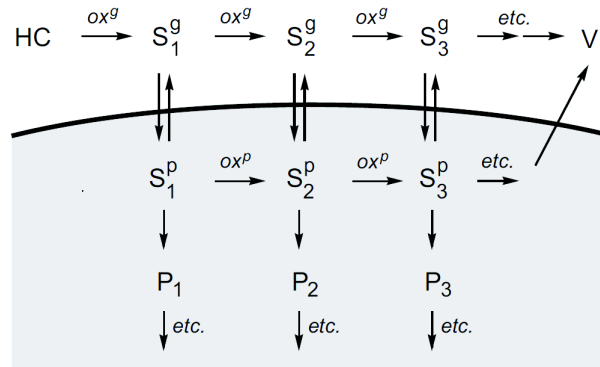


FIGURE 1.2.2: Compréhension actuelle des mécanismes d'oxydation homogènes ( $ox^g$  : (oxydation en phase gaz)  $ox^p$  : (oxydation en phase particulaire)) à partir d'un précurseur d'AOS (HC) conduisant à des composés peu volatils en phase gaz ( $S^g$ ) se partitionnant vers la phase particulaire ( $S^p$ ) pour finalement relarguer des molécules gazeuses simples (P) telles que  $CO_2$  et  $CO$ . Extrait de [Kroll 08].

AOP et comme AOS, remettant ainsi en cause la classification traditionnelle de l'aérosol organique.

## 1.2.2 Descriptions traditionnelles de l'A.O.

### 1.2.2.1 Spéciation moléculaire

La spéciation organique moléculaire a pour but la description au niveau moléculaire de la fraction organique et la quantification des espèces ainsi identifiées. Au sein de cette fraction, on distingue plusieurs grandes classes de composés organiques telles que les HAP (hydrocarbures aromatiques cycliques), alcanes, phtalates, acides carboxyliques, monosaccharides et métoxyphénols (figure 1.2.3). Sur ce bilan massique effectué sur les  $PM_{2.5}$  à Grenoble en hiver, on note que la matière carbonée (EC + OM) représente 63% de la masse totale. La spéciation organique conduit à la mesure et l'identification de 96 composés, or cela représente seulement 9% de la masse de la fraction organique (OM). Par ailleurs, la fraction WSOC, qui représente 35% de OM, est elle-même composée de 31% d'HULIS, constitués d'un mélange non résolu d'espèces polyacides et absorbant la lumière (voir 1.2.3.2). Dans cet exemple, la masse des composés identifiés est constituée de monosaccharides anhydres (71%), d'acide oxalique (10%) et de methoxyphénols (10%),

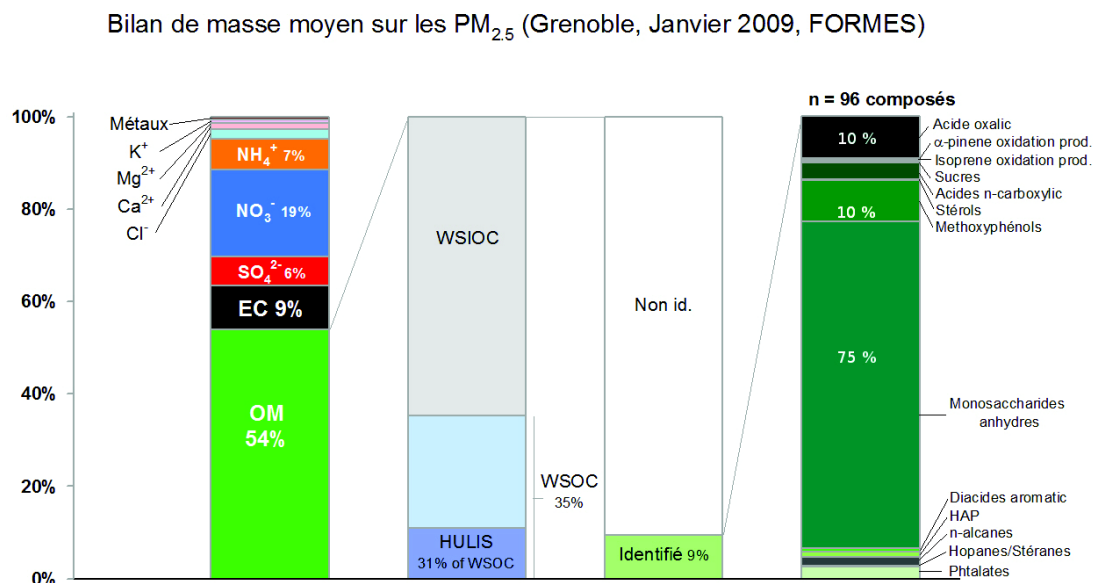


FIGURE 1.2.3: Bilan de masse moyen des PM<sub>2.5</sub> à Grenoble en Janvier 2009. La matière carbonée est divisée entre carbone élémentaire (EC) et fraction organique (OM). La spéciation de OM conduit à la mesure de 96 composés dont la masse totale représente seulement 9% de la masse d'OM.

alors que les HAP ou les n-alcanes représentent moins de 2% de la masse d'OM identifiée.

Les méthodes de spéciation moléculaire sont nombreuses, quelques-unes sont abordées dans le paragraphe suivant. Leur diversité met en évidence la complexité de l'aérosol organique.

### 1.2.2.2 Méthodes analytiques traditionnelles

La diversité des interactions et la grande variété des aérosols nécessitent une large gamme de méthodes analytiques. L'équipe CHANG du LGGE maîtrise un grand nombre de ces techniques de caractérisation de l'aérosol. Les méthodes de spéciation moléculaire sont majoritairement des techniques hors-ligne, elles utilisent principalement le couplage chromatographie liquide ou gaz avec la spectrométrie de masse (LC/GC-MS).

Tout d'abord, les mesures des ions, métaux et éléments traces sont effectuées par chromatographie ionique et ICP-MS (couplage torche à plasma / spectromètre). Puis, les mesures de EC et OC se font par des méthodes thermo-optiques. Elles permettent d'obtenir la quantité de carbone dans l'échantillon, en µgC/m<sup>3</sup>, et non pas à la MOP

(Matière Organique Particulaire ou OM) qui contient d'autres éléments (hydrogène, oxygène, azote, ...). Le coefficient varie de 1.4 à 2.1 pour passer de OC à MOP [Turpin 01]. D'autre part, un analyseur TOC (Total Organic Carbon) permet de mesurer la quantité totale de carbone dissous dans la fraction soluble.

Ensuite, on mesure distinctement les caractéristiques de la fraction carbonée soluble dans l'eau (WSOC), et de la fraction insoluble (NWSOC). La spéciation organique de la fraction soluble s'effectue au moyen de méthodes GC-MS et LC-MS, ainsi que par HPLC-PAD (Chromatographie Liquide à Haute Performance par Détection Ampérométrique Pulsée) pour la mesure d'acides et de sucres. L'extraction d'HULIS par couplage HPLC / spectrophotométrie UV-VIS et la mesure de TOC de cette fraction a été également mise en place au laboratoire [Baduel 09].

Si la spéciation moléculaire effectuée ne permet pas une identification importante en termes de masse totale, elle a un intérêt considérable pour l'attribution des sources de l'aérosol. Cette attribution consiste à identifier et quantifier les sources d'émission de l'aérosol. Elle est nécessaire afin de pouvoir limiter les concentrations et donc les impacts de l'aérosol. Elle s'appuie sur des études de traceurs : des composés caractéristiques de sources particulières, dont quelques exemples sont donnés dans le tableau 2.1.

Traceur	Source	Référence
levoglucosan	combustion de bois	[Fine 02][Simoneit 02][Piot 11]
hopanes/stéranes	véhiculaires directes	[Schauer 96, Phuleria 07, Riddle 08]
hap	multisources / véhiculaires	[Baek 91][Zielinska 04, Rogge 93]
nitro hap	secondaires anthropiques	[Zielinska 04]
tétrols	secondaires isoprène	[Edney 05][Kleindienst 07]
thiophènes	industrielles primaires	[McCarry 96]
$^{14}\text{C}$	carbone moderne : biogénique	[Szidat 06]

TABLE 1.1: Exemple de quelques traceurs de sources primaires ou secondaires, biogéniques ou anthropiques.

### 1.2.2.3 Attribution de Sources

Afin de pouvoir limiter les concentrations atmosphériques de l'aérosol et donc ses impacts, il est nécessaire d'identifier les sources d'émission de celui-ci par la mesure de

traceurs. On peut ensuite utiliser ces mesures pour évaluer l'importance relative des différentes sources pour un lieu donné. Les méthodes utilisées varient selon le niveau de connaissance que l'on a des sources *a priori*. Quand les sources sont assez bien connues, et que l'on a des profils d'émissions pour ces sources, alors des techniques telles que le modèle CMB (Chemical Mass Balance) [Gianini 13] ou équivalent [Gelencsér 07] permettent d'évaluer la contribution des sources aux concentrations observées (voir figure 1.2.4). La masse non expliquée est alors souvent interprétée comme de l'aérosol organique secondaire [Gelencsér 07], [El Haddad 11a].

Sans connaissance *a priori* sur les sources, il est possible d'utiliser un modèle multilinéaire PMF (Positive Matrix Factor) initialement utilisé pour l'interprétation des données obtenues par l'AMS (Spectromètre de Masse à Aérosol, cf 2.2.1.3). A partir d'une centaine d'échantillons, ce modèle permet de déterminer des profils chimiques caractéristiques des sources cherchées [Zhang 11]. La principale difficulté est alors d'identifier les sources correspondant aux « facteurs de décomposition » proposés.

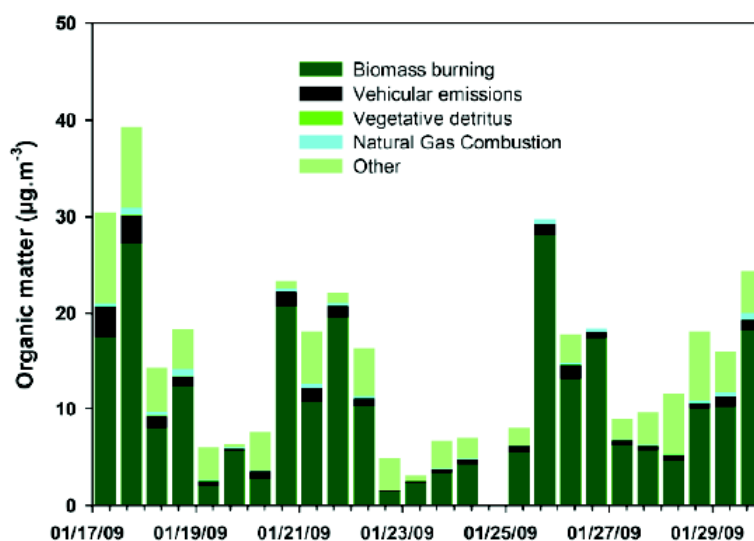


FIGURE 1.2.4: Contributions de sources à la matière organique ambiante déterminées par modèle CMB à Grenoble, en hiver du 18 au 28/01/2009. Extrait de [Favez 10]

Dans tous les cas, quelles que soient les méthodes utilisées, l'image qui se dégage aujourd'hui de l'aérosol est celle d'une forte contribution de la combustion de biomasse en hiver [Gelencsér 07, Favez 10], alors qu'en été l'aérosol est majoritairement secondaire



[El Haddad 13, El Haddad 11a], celui-ci subissant des réactions photochimiques bien plus intenses qu'en hiver.

Malgré l'utilisation de ces techniques performantes, la masse de la totalité des composés identifiés et quantifiés n'excède pourtant pas 20 % de la masse totale de la matière organique particulaire [Puxbaum 00]. Par conséquent, des techniques d'analyse plus globales sont mises en œuvre pour couvrir la totalité de la masse des PM (voir chapitre 2) et pour permettre de mieux expliciter la fraction inconnue de l'aérosol. Pour cela, et afin de mieux alimenter et contraindre les modèles, il faut faire appel à des mécanismes réactionnels et à des représentations conceptuelles innovants par rapport à la vision plus traditionnelle de l'AO.

#### 1.2.2.4 Masse manquante dans la modélisation de la fraction organique

La modélisation de l'aérosol organique est complexe, en raison notamment du très grand nombre d'espèces chimiques et de réactions à prendre en considération. Outre la prise en compte des émissions primaires, le principal mécanisme de formation secondaire pris en compte dans de nombreux modèles est la conversion gaz-particules, c'est à dire l'oxydation des COV suivie de leur condensation sur l'aérosol préexistant.

[Kanakidou 05] montrent que l'aérosol organique (AO) représente la majeure fraction (jusqu'à 50 % en masse) des  $PM_{2.5}$ . L'AOS, formé directement dans l'atmosphère pourrait représenter jusqu'à 60 % de la totalité de l'AO [Kanakidou 05]. Le flux global de production d'AOS est ainsi estimé à 12-70 Tg/an. Cependant plusieurs études plus récentes indiquent que le taux de production globale d'AOS est largement sous-estimé :

- Goldstein et Galbally établissent un bilan massique global des COV atmosphériques (figure 1.2.5) et estiment que le flux de transformation de COV en AOS est largement supérieur à celui décrit par les modèles. 140-910 Tg/an présents dans l'atmosphère [Goldstein 07].
- des mesures d'aérosols ambiants en fond urbain (figure 1.2.6a) montrent que la fraction d'AOS est largement prédominante dans l'OA [Robinson 07], [Heald 08].

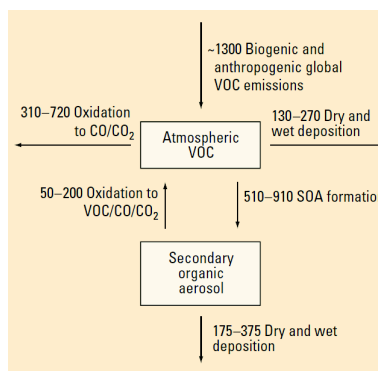


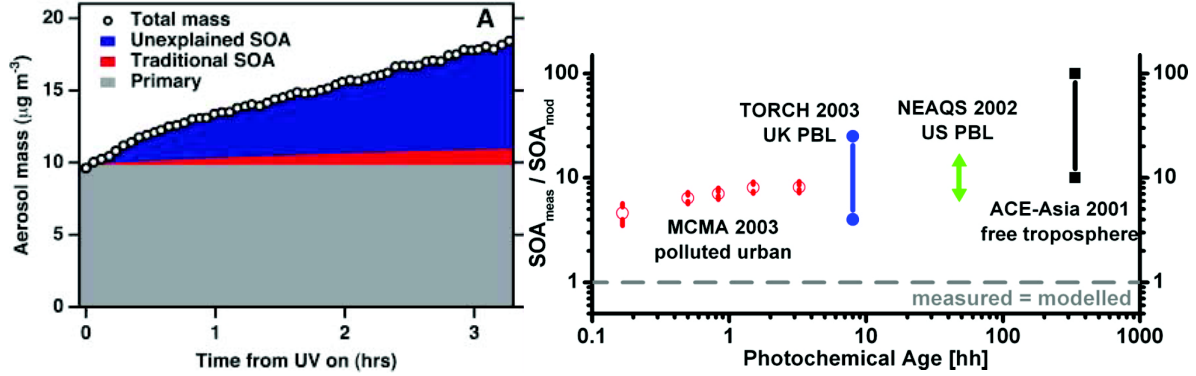
FIGURE 1.2.5: Estimation des flux globaux de COV et AOS atmosphériques en TgC/an. Extrait de [Goldstein 07].

La connaissance des mécanismes de production de l'AOS est donc encore incomplète ([Carlton 09] et références incluses), les hypothèses proposées pour expliquer cette différence sont les suivantes :

1. les modèles de chimie atmosphérique ne prennent pas en compte la réactivité des organiques en phase aqueuse (chimie du nuage ou des aérosols hydratés). Or, cela est pourtant fait pour le sulfate pour lequel on estime que plus de 60% est produit dans le nuage et contribue à la masse de l'aérosol inorganique ([Kanakidou 05] et références incluses).
2. non prise en compte (ou sous-estimation [voir figure 1.2.6b]) des COV anthropiques dans les modèles, or ceux-ci produisent d'importantes quantités (3-25 Tg/an) d'AOS en fond urbain [Volkamer 06].
3. les précurseurs d'AOS ne sont pas tous identifiés : l'AOP peut également subir des réactions de photo-oxidation lors du transport atmosphérique, ce qui altère ses propriétés physico-chimique originelles et donne naissance à une nouvelle fraction appelée AOP-oxidé (AOPO). De tels mécanismes de vieillissement pourraient affecter l'AOS fraîchement formé, en formant des produits plus oxydés et moins volatils devenant de nouveaux précurseurs potentiels d'AOS [Camredon 10], [Ng 06], [Jimenez 09].

Descriptions et méthodes analytiques traditionnelles (spéciation, attribution de sources, modélisation) peinent à expliciter la totalité de la fraction carbonée. La mise en évidence de nouveaux processus de production de l'AOS nécessite de nouvelles définitions et donc

de nouvelles représentations.



- (a) Oxydation photochimique d'échappements diesel. En gris, l'aérosol primaire (POA + autres espèces), en rouge la contribution estimée de précurseurs de SOA connus, en bleu cette fraction inconnue pourrait représenter des SOA formés à partir de COV plus volatils. Extrait de [Robinson 07].
- (b) Comparaison du rapport AOS mesuré/simulé. MCMA : [Volkamer 06]; TORCH : [Johnson 06]; NEAQS : [De Gouw 05]; ACE : [Heald 05]. Extrait de [Volkamer 06].

FIGURE 1.2.6: Les modèles peinent à reproduire les mesures d'AOS ambiant

### 1.2.3 Vers de nouveaux mécanismes de production de l'aérosol organique secondaire

#### 1.2.3.1 Complexité de la fraction organique et nouvelles représentations

L'AO, comme nous l'avons vu figure 1.1.5, constitue un système dynamique complexe régi par des sources multiples, des changements de phase réversibles, des transformations chimiques et des dépôts [Hallquist 09], [Donahue 06]. Du fait du caractère oxydant de l'atmosphère, les composés organiques sont très réactifs en phase gaz : le temps de vie moyen des COV les plus réactifs s'étend de cinq à huit heures en présence de radicaux OH [Atkinson 03], [Donahue 13]. D'autres COV ont une durée de vie bien plus longue dans l'atmosphère (jusqu'à 12 ans pour le méthane par exemple).

Ainsi, AOS et AOP vont subir entre un et deux cycles d'oxydation par jour et conduire à la formation d'Aérosol Organique Oxygéné (OOA). Selon le vieillissement photochimique subit par cette fraction oxygénée, celle-ci évolue en deux sous-fractions : l'OA faiblement volatil qui est hautement oxydé (LV-OOA) et l'OA semi-volatil (SV-OOA)

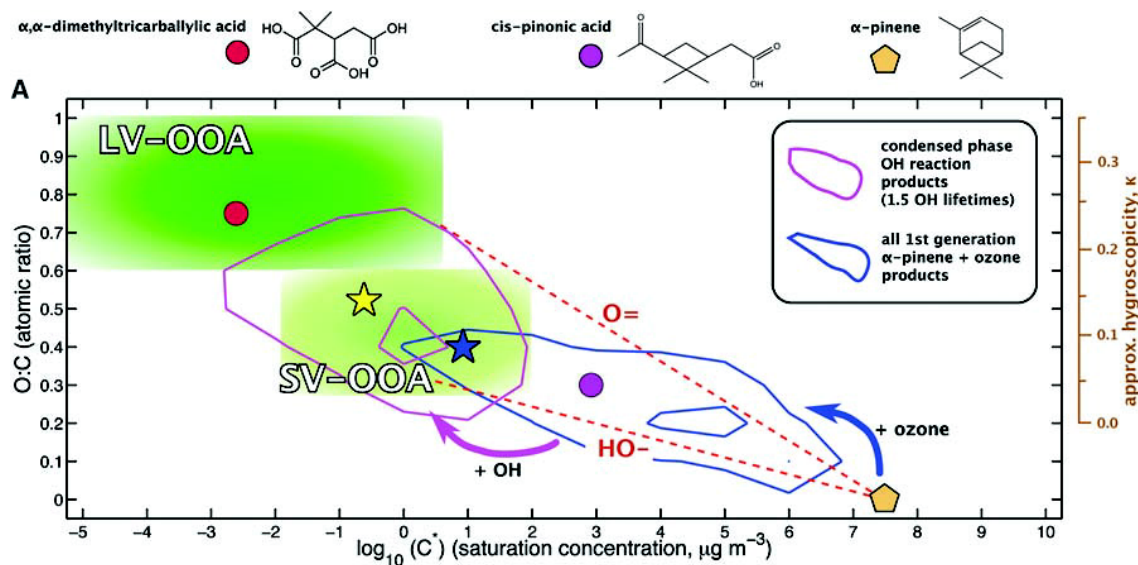


FIGURE 1.2.7: Modélisation du vieillissement de l'aérosol organique conduisant à des composés plus oxydés donc plus fonctionnalisés mais moins volatil [Jimenez 09].

qui présente un degré d'oxydation moindre. La figure 1.2.7 montre une modélisation des évolutions de la volatilité, de l'hygroscopicité et du taux d'oxygénation (rapport O/C) au cours du vieillissement de l'Alpha-pinène, COV majeur au niveau des émissions biogéniques globales. Les auteurs observent que l'OA évolue vers des LV-OOA indépendamment de la source d'AOP [Jimenez 09].

Plus récemment, d'autres méthodes de caractérisation de la fonctionnalisation de l'OA sont proposées. [Dron 10] présentent une nouvelle technique d'analyse en spectrométrie de masse tandem (APCI-MS/MS) permettant de quantifier trois fonctions chimiques présentes dans différents types d'aérosol (émissions véhiculaires et combustion de biomasse comme sources d'aérosol primaire, et AOS formé par photooxydation d'o-xylène). La somme des groupements carboxyliques, carbonyle et nitro ( $R-COOH$  ;  $R-CO-R'$  ; et  $R-NO_2$  respectivement) représente entre 1.7 et 13.5% du carbone organique total, et le taux de fonctionnalisation obtenu est très différent selon le type d'aérosol.

Enfin, l'AMS a apporté également de nouveaux modes de représentation. Si la résolution en masse de l'instrument est suffisante (c'est le cas des versions HR-TOF), alors il est possible de mesurer des ratio élémentaires (O/C, H/C, N/C) pour l'ensemble de la masse

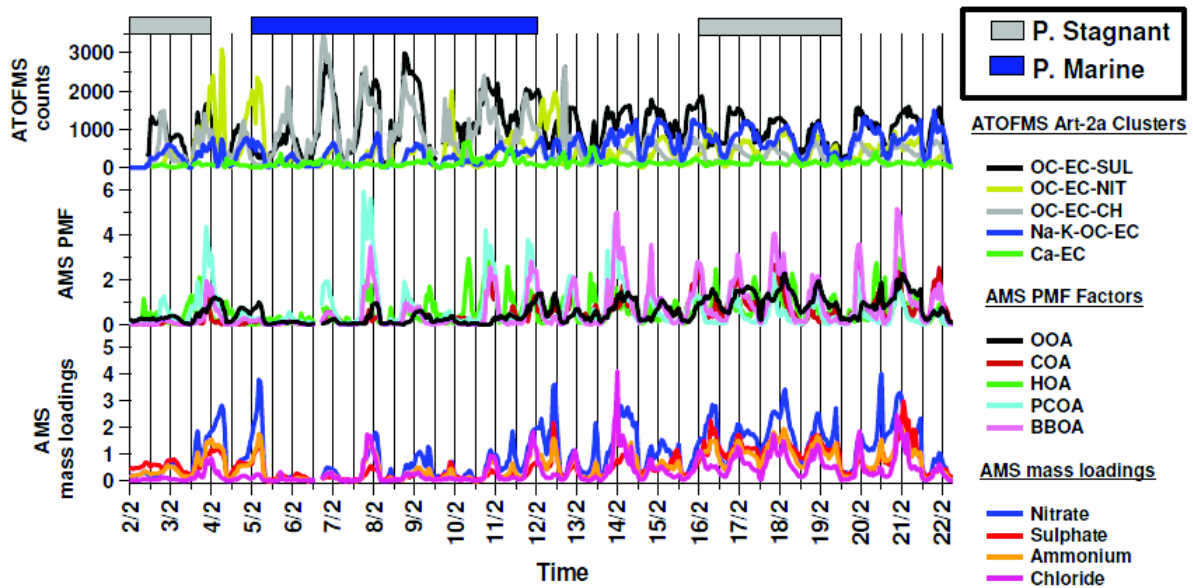


FIGURE 1.2.8: Comparaison des séries temporelles entre ATOFMS (nombre/heure) et AMS (microgramme/m<sup>3</sup>). Extrait de [Dall'Osto 13]

organique, voire pour les différentes classes d'organiques identifiées par PMF [Zhang 11], [Heringa 12] [El Haddad 13] [Crippa 13]. [Dall'Osto 13] utilisent un HR-TOF-MS pour caractériser l'aérosol urbain de la ville de Cork (Irlande). Cet instrument classe uniquement les composés non-réfractaires en inorganiques et organiques. Ensuite, appliquée à la fraction organique non-réfractaire, la PMF fournit la spéciation organique globale selon des classes : HOA (« hydrocarbon-like » organic aerosol), LV-OOA (« Low-Volatility »-Oxygenated OA), BBOA (Biomass Burning OA), PCOA (« Peat and Coal » OA) et COA (« Cooking » OA) comme le montre la figure 1.2.8 .

Il existe de nombreuses tentatives récentes de classification de l'OA [Kroll 11][Canagaratna 07], sa complexité le rend difficile à caractériser et à analyser. Aussi, pour mieux contraindre les modèles de chimie atmosphérique actuels, on tente actuellement d'identifier les composés de l'AO grâce à leurs propriétés physico-chimique (rapports H/C, O/C, N/C, hygroscopicité, volatilité, degré d'oxydation ; 2.2.1.3). Nouvelles méthodes de caractérisation opérationnelle (HULIS), et mécanismes hétérogènes, en phase aqueuse ou de vieillissement sont de nouvelles pistes pour explorer l'AOS.

### 1.2.3.2 La fraction Humic-Like

Une partie de la fraction soluble dans l'eau de l'aérosol organique a été nommée HULIS (Humic-Like-Substances) à cause de sa ressemblance de structure aux acides fulviques et humiques de provenance terrestre et aquatique [Havers 98]. Cette classification est une définition opérationnelle. Une part importante de la fraction HULIS est soluble dans l'eau (HULIS<sub>ws</sub> pour Water Soluble), cette fraction a été retrouvée dans des eaux de pluie, de brouillard et dans des extraits aqueux d'aérosols fins. Des analyses élémentaire d'HULIS montrent un faible ratio molaire H/C, et un ratio molaire O/C élevé, indiquant des composés substitués et un fort degré d'oxydation [Kiss 03], [Krivacsy 00], [Duarte 07]. Ainsi les HULIS ont probablement une forte influence sur l'hygroscopicité et les propriétés optiques des aérosols [Hoffer 06], ([Feczko 07] et références incluses).

En 2006, Graber et Rudich proposent une analyse exhaustive des HULIS. Production terrestre et marine, combustion de biomasse, et produits de dégradations des végétaux sont des sources primaires, mais des mécanismes secondaires potentiellement responsables de la formation d'HULIS ont aussi été recensés [Graber 06]. D'autre part, quelques mécanismes hétérogènes avaient été suggérés comme sources potentielles d'HULIS : réactions hétérogènes de l'isoprène en milieu acide [Limbeck 03], condensation de gaz non brûlés après une combustion de biomasse [Mayol-Bracero 02]. Ces mécanismes ont en commun leur caractère hétérogène ou multiphasique, et leur capacité à produire des oligomères. Des réactions d'accrétion dans l'aérosol organique secondaire semblent être également des sources d'HULIS par mécanismes d'oligomérisation [Hallquist 09]. De fait, cela conduit au questionnement suivant : les oligomères sont-ils des HULIS ?

[Gao 04], en se basant sur une expérience en chambre de simulation, estiment que des oligomères formés par ozonolyse peuvent être largement présents dans l'AO. Ceux-ci semblent se former par catalyse acide ou basique lors de réactions hétérogènes. [Kalberer 04] montrent que 50% de l'AOS issu d'une oxydation d'aromatique est composé de polymères. Deux types de précurseurs : les terpènes et les aromatiques semblent former des oligomères et sont donc associés à des HULIS. Des dimères et des oligomères de haut poids moléculaire sont identifiés dans de l'AOS généré en laboratoire, et sont également associés à la fraction HULIS [Heaton 07]. Des études en laboratoire ont montré la formation d'organosulfates et de produits multifonctionnalisés de haut-poids moléculaire lors de la photo-oxydation d'isoprène ou de monoterpène [Surratt 08]. L'ensemble

de ces observations ne permettent pas d'établir une distinction franche entre HULIS et oligomères.

Plus récemment, des études de terrain ont confirmé que la fraction HULIS est effectivement secondaire. D'abord par l'étude du cycle saisonnier sur plusieurs sites en Europe [Feczko 07], puis par corrélation avec des indicateurs de photochimie [Baduel 11], et avec la fraction secondaire identifiée par un modèle CMB [El Haddad 11b], et enfin par l'examen détaillé d'une étude de cas [Guilhermet 13]. Cette confirmation de terrain du caractère secondaire des HULIS, associée à leur importance dans le bilan de masse de l'aérosol (20 à 50 % de WSOC, 47% de l'AO sur le site forestier de K-Pusztta [Kourtchev 09]) suggère que les mécanismes d'accrétion pourraient jouer un rôle important pour expliquer la masse manquante évoquée précédemment (voir 1.2.2).

### 1.2.3.3 Mécanismes hétérogènes de production de l'AOS

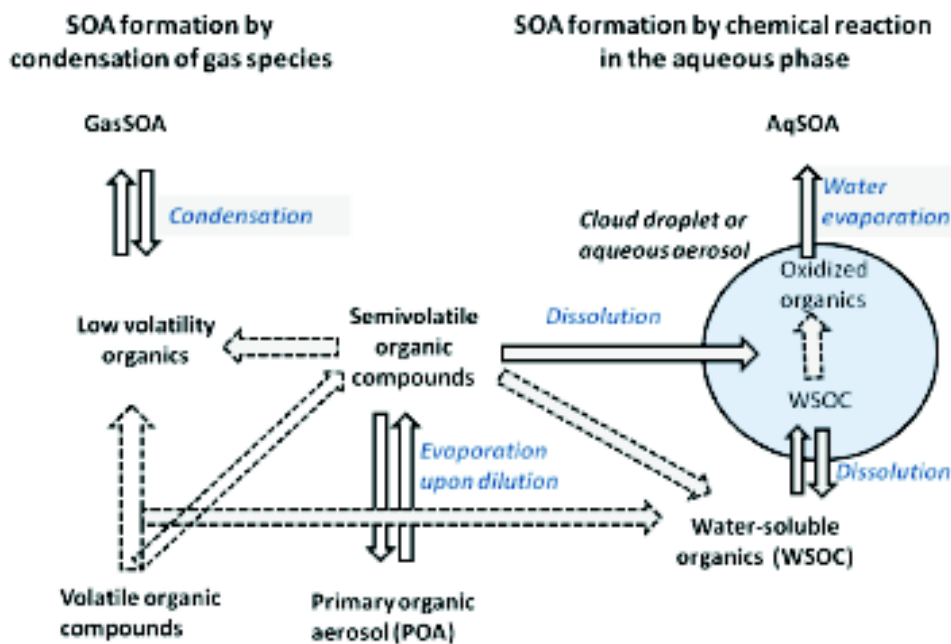
De nombreux aspects concernant la formation traditionnelle d'AOS sont bien connus et largement publiés, les réactions hétérogènes de molécules en phase gaz avec les surfaces de particules atmosphériques ont été moins étudiées. Ces mécanismes hétérogènes peuvent faire apparaître de nouvelles substances à la surface des particules et modifier la composition chimique des AOS.

[George 10] propose une review des réactions hétérogènes qui peuvent avoir lieu entre des radicaux hydroxyles et des aérosols organiques ou inorganiques. On retrouve également des réactions d'accrétions qui conduisent à l'augmentation de la masse d'AOS par piégeage de COV en phase gaz ([Kroll 08] et références incluses). Enfin, des mécanismes hétérogènes photo-induits de vieillissement d' HULIS par capture d'ozone ont été mis en évidence [Baduel 11]. Le vieillissement des HULIS se traduit dans ce cas par deux phénomènes : un accroissement du nombre de fonctions oxygénées (principalement par adjonction de groupement carbonyle), et une diminution de leur poids moléculaire moyen. Les HULIS « vielli » sont donc plus hydrophiles et plus solubles dans l'eau.

### 1.2.3.4 Formation d'AOS en phase aqueuse

La formation d'AOS dans l'eau du nuage ou de l'aérosol n'était pas ou peu pris en compte dans les modèles de chimie atmosphérique il y a encore quelques années. Pourtant l'eau est un composé omniprésent dans l'atmosphère. Les composés organiques semi-







### 1.2.3.5 Vieillissement de l'AOS

Processus physiques et chimiques de vieillissement (changement de longueur de chaîne carbonée, et de groupes fonctionnels) conduisent tous deux à augmenter l'hygroscopicité des composés. Le vieillissement chimique correspond aux modifications chimiques que subit les composants de l'aérosol par des réactions hétérogènes ou en phase aqueuse. Le vieillissement physique correspond à des processus de mélange comme la coagulation ou la condensation qui ajoutent encore plus de composés solubles et ainsi augmentent la solubilité et l'hygroscopicité des particules. Le vieillissement des aérosols qui convertit les particules hydrophobes en particules hydrophiles est un processus déterminant pour le dépôt humide et donc pour le temps de résidence de ces particules dans l'atmosphère. [Kuwata 13] établissent l'existence d'un lien étroit entre le rapport oxygène-sur-carbone (O/C) d'un composé et sa solubilité dans l'eau.

L'investigation par une approche moléculaire de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique vieilli reste délicate du fait de manque de traceurs moléculaires définis et de la complexité de la composition de l'AO qui contient jusqu'à des dizaine de milliers de composés distincts [Hallquist 09]. La spectrométrie de masse à très haute résolution est une alternative prometteuse pour déterminer les formules brutes des composés sans avoir recours à la dérivatisation ni au fractionnement de l'échantillon.

### 1.2.4 Questions liées à la spéciation de l'Aérosol Organique

La caractérisation de l'aérosol organique pose de nombreux problèmes comme nous l'avons vu dans ce chapitre, ceux-ci sont résumés ci-dessous puisqu'ils correspondent à une problématique importante de mes travaux de thèse.

- Une analyse chimique délicate : les composés organiques sont souvent présents à de faible concentration dans l'atmosphère. Lors de campagne de mesure de terrain, il est donc nécessaire de mener une acquisition d'une durée suffisamment longue afin que les concentrations mesurées soient supérieures aux limite de détection des instruments en temps-réel (on-line). Le choix de la durée d'acquisition est donc primordial car elle peut créer un artéfact de mesure positif ou négatif [Turpin 00]. Les mesures off-line, effectuées en laboratoire, souffrent également de nombreux artéfacts lors du prélèvement par filtre, puis extraction et souvent dérivatisation

pour les analyses en HPLC-MS et GC-MS.

- La mesure du carbone secondaire par la méthode thermo-optique de EC/OC est une mesure indirecte.
- La totalité des composés mesurés dépasse rarement 20% de la masse totale d'organique [Puxbaum 00].
- La production d'AOS en phase aqueuse n'a été que peu étudiée.

La vision que l'on a de l'AO est en constante évolution depuis une quinzaine d'années, aujourd'hui la tendance est d'atteindre une attribution des sources la plus aboutie possible afin d'approcher la fermeture des bilans de masse, mais cela soulève de nombreuses interrogations :

- Comment la réactivité en phase aqueuse peut-elle former des AOS biogéniques ?
- Une meilleure connaissance des mécanismes physico-chimique de production et de vieillissement de l'AO ne pourrait-elle pas alors expliquer les fractions inconnues ?
- Comment organiser dans un même cadre conceptuel toutes les connaissances apportées par les nouvelles techniques d'analyse ?
- Ces méthodes sont-elles suffisamment complémentaires pour espérer une caractérisation complète de l'AO ? Doit-on réellement aspirer à une photographie complète de l'AO ?
- Les nouvelles classifications de l'AO obtenues principalement grâce à l'AMS permettront-elles de mieux comprendre l'évolution de ce système géochimique complexe ?
- Et quelles sont les méthodes qui permettraient d'atteindre un tel niveau de connaissance ?

## Points clés

### Positionnement

- ❑ La fraction carbonée inconnue car non-identifiée pourrait correspondre à la fraction HULIS (pour partie au moins).
- ❑ Il manque des mécanismes de production d'AOS en terme de qualité [Aumont 12], et en terme de quantité [Robinson 07][Goldstein 07].
- ❑ La réactivité atmosphérique en phase aqueuse doit être explorée [Carlton 06, Monod 00].
- ❑ Des outils de caractérisation permettant une identification moléculaire fine et unitaire (pour chaque composé présent) sont nécessaires.



## **Chapitre 2**

# **Outils de description moléculaire et fonctionnelle de l'aérosol organique.**

### **Objectifs de la thèse**

Ce chapitre présente une partie des techniques de caractérisation moléculaire et fonctionnelle : les plus récentes et les plus couramment utilisées. La première partie aborde tout d'abord des méthodes spectroscopiques (Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FT-IR)), et présente ensuite les différentes applications de la spectrométrie de masse. Pour chacune d'entre elles nous verrons quels sont leurs apports et points faibles. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la stratégie employée dans cette thèse pour atteindre les objectifs déterminés.

## **2.1 Analyse fonctionnelle**

L'analyse fonctionnelle de l'aérosol atmosphérique donne des informations structurales sur les molécules analysées. La figure 2.1.1 représente une approche analytique descendante (ou « top-down ») de la matière organique soluble dans l'eau (WSOM) qui consiste à étudier d'abord un échantillon selon ses principales caractéristiques, puis à s'intéresser à un degré de détail de la WSOM de plus en plus fin. Plus on s'intéresse au détail, plus la quantité de matière analysée est faible. Dans le haut du triangle, on retrouve une méthode récente de caractérisation globale (PILS-TOC : Particle Into

Liquid Phase-Total Organic Carbon) développée pour mesurer en continue la fraction WSOC particulaire. En bas du triangle, nous retrouvons à sa pointe les méthodes chromatographiques qui donnent une information au niveau moléculaire (LC-MS, GC-MS, HPLC-DAD et IC), mais qui au mieux peuvent caractériser 10 à 20% de la masse totale de WSOM. Au dessus, se positionnent des techniques « off-line » d'identification de formules brutes moléculaires (Spectrométrie de Masse à Haute-Résolution : HRMS), et de groupes fonctionnels (RMN et FT-IR). Elles apportent une description plus complète de la masse de matière organique soluble dans l'eau (WSOM), mais moins d'information individuelle sur les espèces. Enfin, le spectromètre de masse à aérosol (AMS) fournit une estimation des concentrations de quelques types d'OA (voir 2.2.1.3), mais n'apporte pas d'information individuelle de la WSOM issue d'aérosol, c'est pourquoi il se place dans la catégorie de caractérisation de fragments moléculaires.

Plusieurs méthodes 'off-line' ou 'on-line' tentent d'accéder à des informations structurales sur les aérosols. Les techniques 'off-line' telles que spectroscopie UV-Visible, RMN,  $^{13}\text{C}$  ou  $^1\text{H}$ , spectroscopie FT-IR, GC/MS et LC/MS apportent des renseignements sur les groupes fonctionnels présents mais nécessitent parfois d'importantes quantités d'échantillon et de temps d'analyse. L'instrument parfait possédant toutes les caractéristiques idéales n'existe pas, cependant l'utilisation conjointe de plusieurs techniques apporte souvent une plus grande résolution chimique [Havers 98][Leenheer 01][Baigorri 09].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), et la spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sont des techniques permettant de caractériser la fonctionnalisation de l'aérosol. Celles-ci sont capables de distinguer les différentes liaisons moléculaires caractéristiques des groupes fonctionnels associés (aliphatiques, acides carboxyliques, hydroxyles, amines primaires, groupe carbonyle sur des aldéhydes ou cétones et structures aromatiques). Ces techniques sont « off-line », et le choix de la méthode dépend du degré d'information désiré [Duarte 11].

### **2.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

La FT-IR repose sur la mesure de l'absorption du rayonnement infrarouge engendré par la transition entre les différents états rotationnels et vibrationnels des molécules. Dans le cas des gaz, en particulier à relativement basse pression, la signature de chaque molécule est suffisamment différente pour permettre l'identification et la quantification

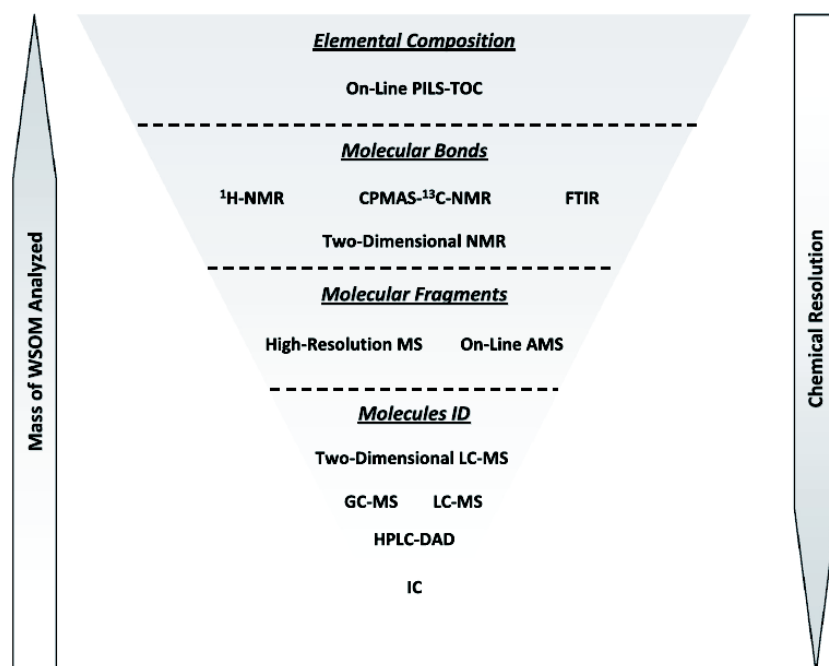


FIGURE 2.1.1: Approche « top-down » pour l'analyse de WSOC indiquant le degré de spéciation et de quantification pour différentes techniques analytiques, extrait de [Duarte 11]

d'un grand nombre d'espèces au sein d'un même mélange ([Veres 10, Burling 10]).

Dans le cas d'un échantillon solide ou liquide, les spectres des molécules individuelles se superposent en général trop pour permettre une identification aussi fine. Cette technique reste cependant efficace pour identifier et quantifier des familles de fonctions chimiques [Maria 02, Shaw 10] (voir exemple figure 2.1.2), la méthode n'est ni invasive ni destructrice, et nécessite des quantités de matière très réduites [Duarte 11] (à partir de quelques ppbv pour les gaz, et de 1 mg d'échantillon liquide).

Quelques groupes de recherche ont en effet utilisé la FTIR pour quantifier les fractions organiques et inorganiques sur de la matière particulaire présente sur des filtres [Maria 02] ; pour des échantillons en solution il est nécessaire de séparer la fraction organique de l'inorganique, et de lyophiliser cet échantillon en solide. Cependant, si cet instrument est d'une grande facilité d'utilisation, l'interprétation complète des spectres

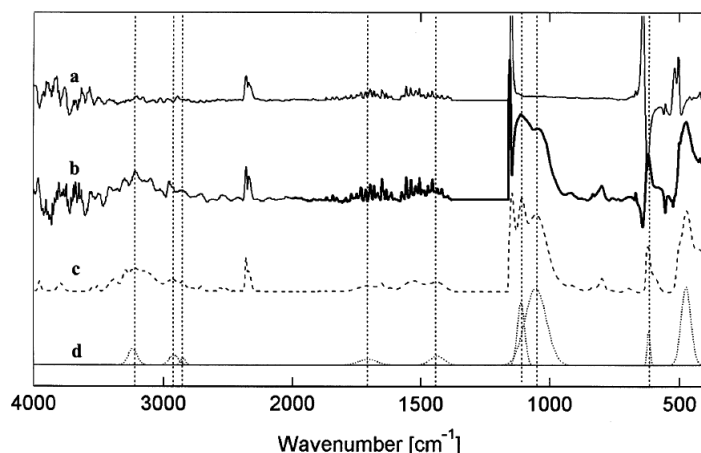


FIGURE 2.1.2: Spectres FTIR de (a) filtre Teflon, (b) aérosols collectés (c) Régression intégrée des pics (d) Pic individuel dérivés. Fonctions chimiques et déplacements chimiques en  $\text{cm}^{-1}$  : de gauche à droite : ammonium( $3220\text{cm}^{-1}$ ), C-H( $2920$ ) ; C-H( $2850$ ) ; C=O ( $1720$ ) ; ammonium( $1437$ ), sulfate ( $1110$ ), silicate( $1035$ ), et sulfate( $618$ ) ; extrait de [Maria 02]

d'absorbance infrarouge est plutôt difficile. La mesure sur filtre implique l'addition du spectre du filtre à celle des échantillons ( figure 2.1.2 a)), et si des techniques d'extraction sans utiliser de filtre pour l'étude de la matière solide ont été mises au jour [Carrasco 09], celles-ci ne sont pas forcément non-invasives pour l'échantillon.

Les spectres obtenus présentent souvent des bandes de recouvrements, indiquant un mélange de fonctions chimiques différentes, c'est le caractère additif de cette mesure. Alors, ces incertitudes peuvent être levées en corrélant ces résultats avec une technique de spectroscopie RMN.

### 2.1.2 Résonance Magnétique Nucléaire

Les techniques de caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ont également beaucoup évolué ces dernières décennies, grâce notamment à l'utilisation de matériau supra-conducteur, ce qui a permis de fabriquer des aimants d'une grande puissance. En effet, les noyaux de certains atomes présents dans les molécules organiques sont capables d'absorber des radiations électromagnétiques lorsque celles-ci sont placées dans un champ magnétique puissant. Les noyaux qui donnent lieu à ce phénomène sont ceux dont le spin est non-nul, c'est à dire ceux dont le numéro atomique et/ou la masse



atomique est impair. La fréquence de résonance d'un noyau dans un champ magnétique donné lui est propre. Ces noyaux se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin. Le signal enregistré correspond au retour à leur état d'énergie initial, soit à la dispersion d'énergie lors de la relaxation des spins nucléaires.

Les techniques les plus courantes utilisent les propriétés du proton  $^1\text{H}$  ou de l'isotope  $^{13}\text{C}$ . Non invasive, la RMN s'applique majoritairement à des échantillons en solution pour caractériser notamment la fraction HULIS [Havers 98], et la fraction organique soluble dans l'eau (WSOM voir figure 2.1.3)[Moretti 08, Duarte 08, Duarte 07]. Un même échantillon peut donc être analysé successivement en RMN  $^1\text{H}$  puis  $^{13}\text{C}$ . Il faut cependant noter, qu'une analyse en  $^{13}\text{C}$  nécessite une plus grande quantité de matière qu'en  $^1\text{H}$ , que si la RMN  $^1\text{H}$  peut être quantitative, elle ne permet pas de détecter certaines structures (aromatiques totalement substitués par exemple) détectées par une mesure  $^{13}\text{C}$  non-quantitative.

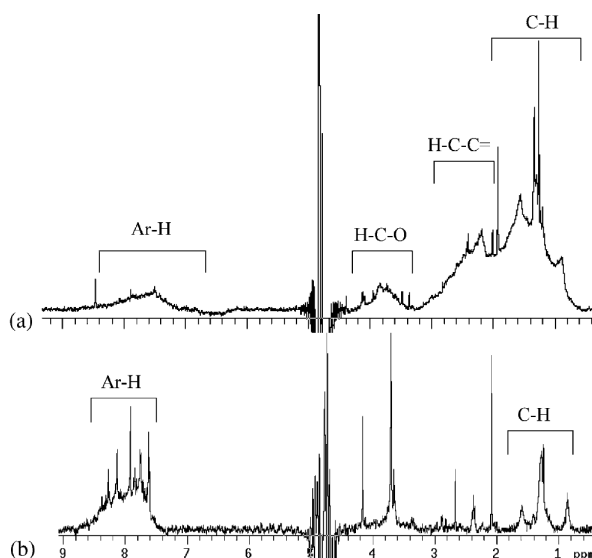


FIGURE 2.1.3: Spectres RMN de : a) fraction polyacide d'aérosols collectés dans la vallée du Po (Italie) ; et b) Extrait D<sub>2</sub>O d'un échantillon de suie ozonisé. C-H : fonction aliphatique ; H-C-C= : groupes aliphatiques en position alpha d'un groupement insaturé ; H-C-O : alcools et éthers ; Ar-H : groupements aromatiques.

FTIR et RMN sont des techniques de caractérisation performantes, mais pour l'étude

de l'aérosol organique leur caractère additif pose un problème face à la complexité de celui-ci [Decesari 02]. Si l'on suit l'approche Top-Down de la figure 2.1.1, il faut alors faire appel à la spectrométrie de masse pour augmenter la résolution chimique et compléter, affiner la caractérisation moléculaire.

## 2.2 Les techniques de spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse voit le jour il y a plus de cent ans, lorsqu'en 1910 J.J. Thomson observe sur un écran des raies formées par des ions positifs à partir d'un tube contenant des vapeurs de mercure, d'air, d'hélium et d'hydrogène. Aujourd'hui c'est une technique incontournable de la chimie analytique atmosphérique.

Un spectromètre de masse est constitué d'une source d'ionisation et d'un analyseur en masse (figure 2.2.1). Il existe un grand nombre de spectromètres de masse utilisant des techniques d'injection, d'ionisation et de détection de masse très variées et permettant d'analyser les aérosols en « temps réel » ou « hors-ligne ».

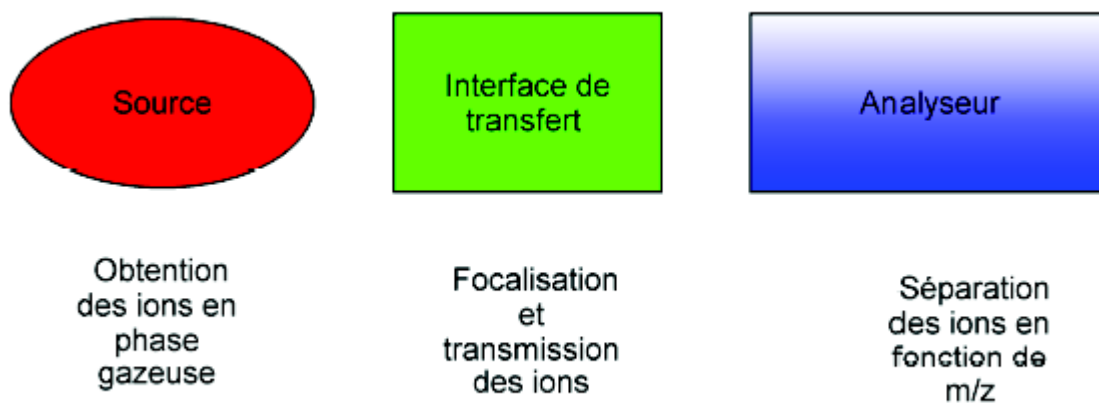


FIGURE 2.2.1: Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse. La source volatilise et ionise les molécules, l'analyseur mesure le rapport masse/charge ( $m/z$ ) des ions.

Les sources d'ionisation sont nombreuses. L'ionisation « douce » ajoute ou soustrait un ion ou un électron ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^-$ ) aux molécules analysées pour former des ions molé-

culaires, aussi appelés ions pseudo-moléculaires (figure 2.2.2). Les méthodes d'ionisation moins « douces » vont fragmenter ces ions moléculaires pour former des ions « fils » ou fragments. Lorsque les règles de fragmentation sont connues (ionisation par impact électronique à 70 eV d'énergie cinétique, par exemple), on peut faire appel à des tables de fragmentation, et alors les fragments apportent de l'information structurale sur la molécule analysée. Cependant pour des mécanismes d'ionisation différents, les données existantes sont moins fiables car les règles de fragmentation sont alors bien moins connues.

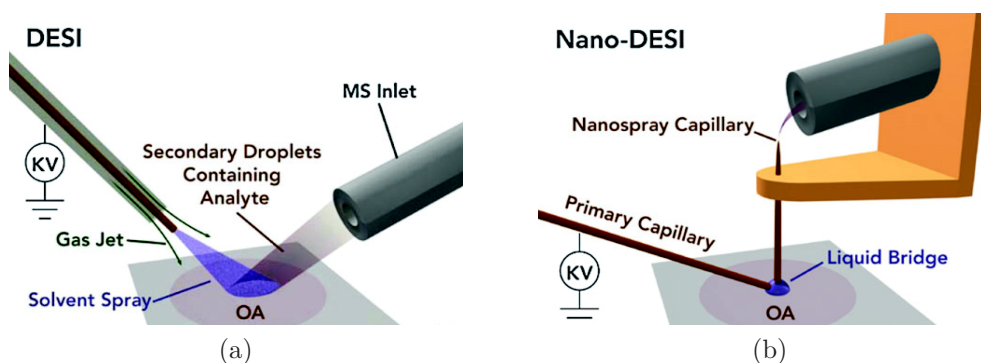


FIGURE 2.2.2: DESI (Desorption Electrospray Ionisation (a)) et Nano-DESI (Nanospray DESI(b)) sont des techniques d'ionisation douce relativement récentes. Extrait de [Nizkorodov 11].

Les techniques de spectrométrie de masse en-ligne, ou en temps-réel, permettent généralement de détecter des particules de manière individuelle, tout en mesurant la distribution en taille et les caractéristiques aérodynamiques des particules. Ces mesures sont effectuées directement sur le terrain par injection directe de l'aérosol évitant ainsi une collecte d'échantillon.

Les techniques hors-ligne apportent des informations détaillées au niveau moléculaire sur les échantillons, ceci est essentiel pour investiguer la chimie des aérosols, et les mécanismes de formation ou de vieillissement des particules atmosphériques. Elles fonctionnent en laboratoire et nécessitent la collecte d'un échantillon.

### **2.2.1 En ligne**

La spectrométrie de masse en temps réel particule par particule voit le jour dès les années 1970. Elle a été développée dans le but d'identifier la composition chimique de particule en suspension dans l'air [Noble 00].

Les instruments on-line présentent le grand avantage d'une haute résolution temporelle. Ce sont généralement des instruments transportables pour l'étude d'évènements courts et/ou de changements rapides, directement sur le terrain. Ceux-ci se débarrassent des artefacts potentiels d'échantillonnages. [McMurry 00] définit la mesure idéale d'un aérosol comme l'analyse chimique continue de particules individuelles avec une résolution continue en taille et en temps, il souligne l'importance de mesurer simultanément la concentration des particules, leur distribution en taille, ainsi que leur morphologie, composition chimique, densité, index de réfraction, volatilité et hygroscopicité. La spectrométrie de masse en-ligne s'approche d'un tel objectif.

#### **2.2.1.1 Analyse de particules individuelles par spectrométrie de masse à ionisation laser**

L'air atmosphérique est directement aspiré par le vide à l'intérieur de l'instrument à travers l'injecteur, puis, des lentilles aérodynamiques focalisent les particules en un fin faisceau tout en éliminant la phase gaz. Chaque particule est accélérée pour atteindre une vitesse finale inversement proportionnelle à sa taille aérodynamique. Deux lasers infrarouge mesurent le temps de parcours entre deux diffractions successives, et ainsi la vitesse. Cette mesure sert à synchroniser le laser pulsé en charge de l'ionisation. L'instrument fonctionne en continue, mesurant la distribution en taille ainsi que l'information chimique de particule individuelle.

L'ionisation peut être effectuée par un laser UV (PALMS : Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry) ou grâce à des systèmes plus complexes combinant un laser IR pour évaporer et un laser UV pour l'ionisation (SPLAM : Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer). La nécessité de détecter les particules avec la première paire de lasers (laser IR) rend souvent ces instruments aveugles aux plus petites particules. Ceci est parfois contourné en tirant au hasard avec le laser ionisant, au prix d'une absence de renseignement sur la distribution en taille. De plus, dans leur version ionisation UV, ces instruments fragmentent très fortement la matière organique, et leur calibration

quantitative est rendue difficile par l'influence de la composition globale de l'aérosol sur la réponse pour une espèce donnée (problème analogue au MALDI [Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation]). La résolution en masse (voir section 3.1.2) de ce type d'instrument est faible, elle peut être améliorée de 40 à 200 à la masse  $m/z=300$  en adaptant la source avec un PSPF (Post-Source Pulse Focusing)[Noble 00].

### 2.2.1.2 Spectrométrie de masse à ionisation chimique

La spectrométrie de masse à ionisation chimique est une technique relativement ancienne [Huey 07]. Tout d'abord utilisée pour la mesure de gaz, elle est rendue populaire par Lindinger et al. sous le nom de PTR-MS [Lindinger 98]. La mesure par PTR-MS met en jeu une ionisation chimique douce basée sur la production d'un ion réactif (souvent l'ion hydronium  $H_3O^+$ ), qui réagit avec les molécules cibles par transfert de proton ou par formation d'un cluster. L'inconvénient majeur est dû à la nécessité d'une pression élevée qui implique des difficultés de séparation de la phase gaz avec la phase aérosol. Il existe de nombreuses variantes de cet instrument, le TD-CIMS [Voisin 03], le MOVI-CIMS [Yataavelli 10] [Hearn 06], et d'autre pour la mesure de clusters (Cluster-CIMS) [Zhao 10].

Plus récemment, en 2010 Holzinger et al. présentent une nouvelle combinaison instrumentale : le TD-PTR-MS associe une cellule à désorption thermique à un PTR-MS. Le CTD (Collection-Thermal-Desorption) est une cellule de collecte des particules ambiantes dont la taille est comprise entre 0.07 et 2  $\mu m$ , elle permet une désorption thermique graduelle vers le système PTR-MS [Williams 06]. Le TD-PTR-MS détecte ainsi de 55% à 80 % de la masse mesurée par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) pour des SOA produits en laboratoire d'une réaction entre ozone et isoprénoïdes [Holzinger 10].

Résolution temporelle raisonnable, faible limite de détection, et possibilité de caractériser chimiquement autant gaz que particules sont les qualités intrinsèques de cet instrument. En revanche, l'ionisation sélective de cet instrument ne permet pas d'observer toutes les molécules injectées.

### 2.2.1.3 Spectromètre de Masse à Aérosol (AMS)

L'AMS est utilisé la première fois en 2000, lors de son développement par [Jayne 00]. Commercialement distribué par Aerodyne Inc., cet instrument est aujourd'hui très lar-

gement utilisé par la communauté atmosphérique, son mode de fonctionnement est largement décrit dans [Canagaratna 07].

Brièvement, les particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 50 et 1000 nm sont collimatées sur un système de lentilles aérodynamiques, puis sont classées en taille. Le faisceau de particules est impacté sur une surface en tungstène (le vaporisateur) chauffée à environ 500°C sous un vide poussé ( $10^{-8}$  torr). La fraction non-réfractaire de l'aérosol, principalement constituée de composés particulaires volatils et semi-volatils, subit une vaporisation « flash » au contact du vaporisateur. Les molécules gazeuses résultantes sont alors ionisées par une source à impact électronique à 70 eV (figure 2.2.3). Un spectromètre de masse à quadripôle ou à temps de vol, selon l'instrument, est alors utilisé pour analyser les ions positifs avec une résolution en masse de l'ordre de l'unité, et temporelle de l'ordre de la minute.

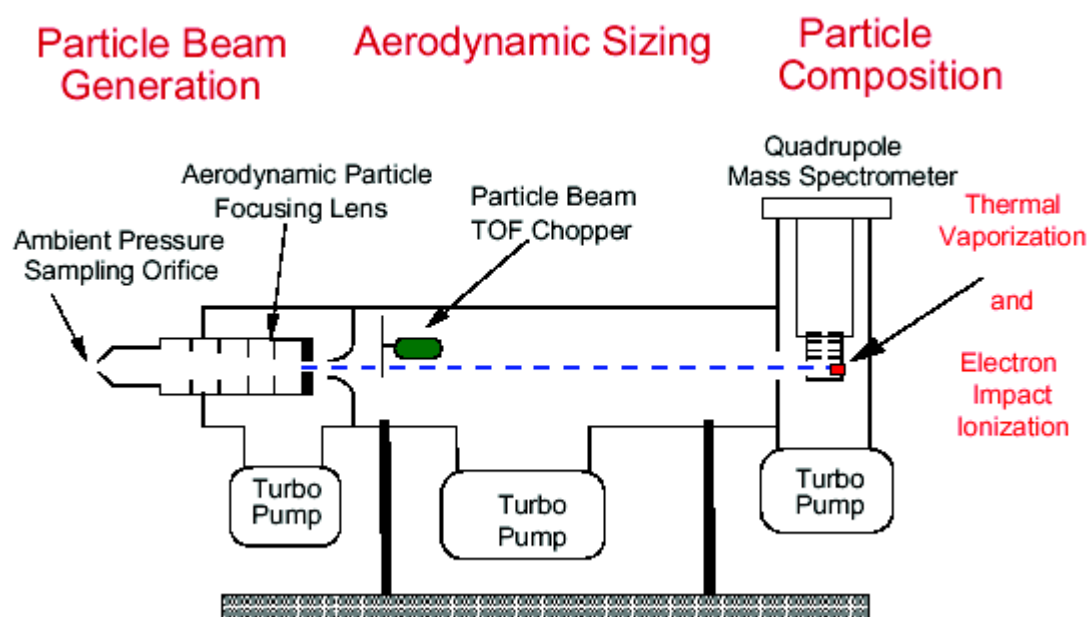


FIGURE 2.2.3: Schéma d'un Spectromètre de masse à Aérosols (AMS).

D'une part, l'AMS présente des temps d'acquisition courts mais ne donne pas d'information suffisamment détaillée sur les espèces chimiques présentes. Il donne accès à une information globale et moyenne sur la fraction non-réfractaire (organiques, sulfate, nitrate, ammonium) de l'échantillon d'aérosols, pour une gamme de masse s'étendant de 1 à 300 Daltons. L'analyse chimique détaillée est limitée car l'évaporation et l'ionisa-

tion électronique engendrent de nombreuses décompositions thermiques et fragmentations ioniques.

D'autre part, en appliquant des méthodes statistiques d'analyse de la série temporelle des spectres de masse mesurés (PMF, voir section 1.2.2.3), il est possible de déterminer des fractions organiques différenciées ainsi que leur évolution temporelles respectives. La figure 2.2.4 montre une telle classification établie sur l'aérosol submicronique [Jimenez 09].

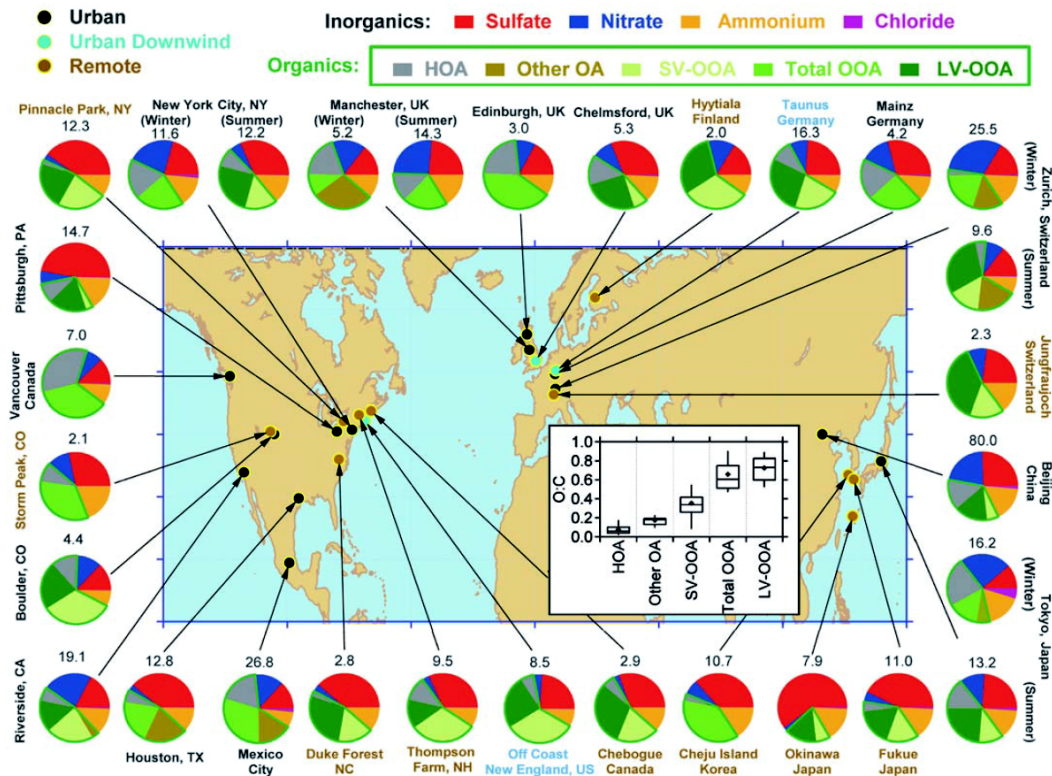


FIGURE 2.2.4: Les données AMS pour l'aérosol submicronique donne accès au ratio O/C des molécules organiques, à ce titre cela permet d'établir une classification de l'AO. Extrait de [Jimenez 09]

L'AMS a bénéficié d'évolutions plus récentes dont le fonctionnement en est très proche : ATOFMS (Aerosol Time-of-Flight Mass spectrometer), HR-TOF-MS (High-Resolution time-of-Flight Mass Spectrometer) et NAMS (Nanoaerosol mass spectrometer). Le NAMS a été développé pour les particules  $d < 10$  nm, et l'ATOFMS fournit en temps-réel la composition chimique de particules individuelles en fonction de leur taille (0.2  $\mu$ m à 3  $\mu$ m),



avec une très haute résolution temporelle. Si l'ATOFMS pose encore quelques soucis de quantification, l'AMS est un instrument très performant à cet effet.

### **Intercomparaisons instrumentales**

Des mesures AMS ont été comparées à un PILS-IC (Particle Into Liquid Sampler-Ionic Chromatography) ainsi qu'à un analyseur de carbone (Sunset Laboratory). La campagne menée sur des aérosols ambiants en fond urbain montre une bonne corrélation entre les résultats AMS et de PILS-IC, notamment pour les nitrates, chlorures, sulfates, et ammonium. La comparaison de l'OC mesuré par le Sunset avec la fraction organique (OM) de l'AMS montre que la fraction organique est toujours supérieure à OC, en effet, le Sunset ne tient pas compte des autres éléments que le carbone (H,O,N) [Takegawa 05]. Notons ici qu'il ne s'agit pas des mêmes unités, et donc qu'il faut convertir l'OM en OC pour faire des comparaisons.

[Holzinger 13] proposent un suivi de l'évolution chimique de l'aérosol de Los Angeles en alliant un TD-PTR-MS et un HR-TOF-AMS, et accèdent par PMF aux paramètres suivants : ratios H/C, O/C et N/C avec une précision relative, de 10%, 31%, et 22% respectivement. L'étude de la corrélation des deux instruments montre que le PTR a tendance à sous-estimer les concentrations obtenues.

## **2.2.2 Les techniques de spectrométrie de masse « hors-ligne »**

### **2.2.2.1 Couplage chromatographie/spectrométrie de masse : GC/MS et LC/MS**

Actuellement la spectrométrie de masse est facilement couplée aux méthodes séparatives telles que chromatographie en phase liquide ou gazeuse. Ce sont ces deux techniques qui conduisent en partie à l'obtention de la spéciation moléculaire que l'on a vue plus haut. Les méthodes séparatives permettent de limiter l'ionisation des solutés d'intérêt en épurant l'échantillon, avant son injection vers le spectromètre de masse. Les colonnes chromatographiques séparent les composés présents dans l'échantillon grâce à leurs propriétés physico-chimique (polarités, hydrophilie, etc.) et à un choix judicieux des phases mobiles et stationnaires dans ces colonnes. Les couplages des méthodes de séparation et de spectroscopie sont très diverses. Selon les techniques employées la résolution caractéristique obtenue est très variable, celle-ci est représentée dans la figure 2.2.5.



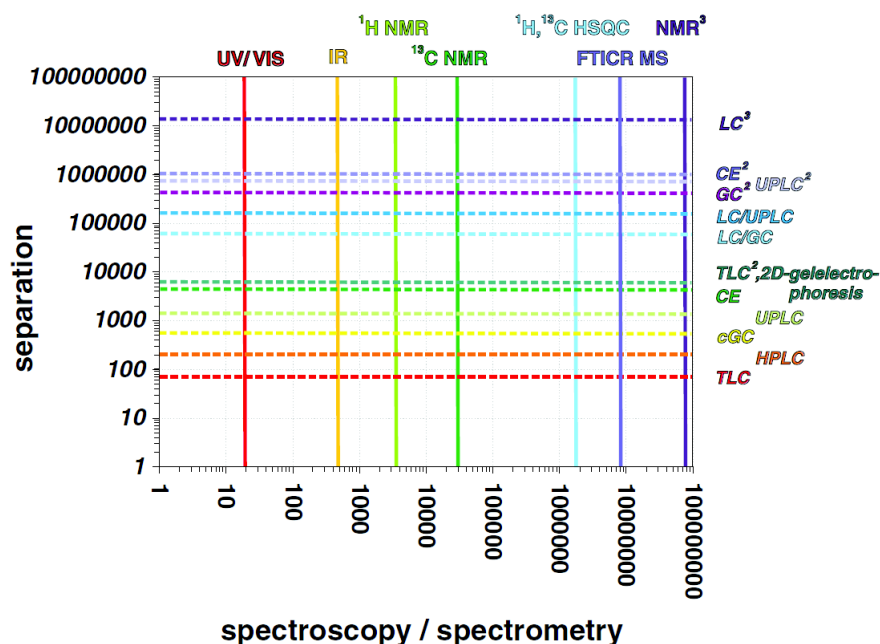


FIGURE 2.2.5: Résolutions moléculaires caractéristiques de différentes techniques séparatives, extrait de [Hertkorn 07]

Le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse semble plus simple. La colonne capillaire est directement introduite dans la source du spectromètre puisque l'échantillon élué est déjà sous forme gazeuse. Comme il existe une base de données des spectres obtenus par ionisation en impact électronique, une identification formelle du composé est alors possible. Cependant cette technique de séparation nécessite un traitement avant analyse long et fastidieux, les analytes doivent être solubilisées dans un solvant organique compatible et leurs fonctions polaires dérivées (la dérivatisation) [Dron 10].

La chromatographie en phase liquide met généralement en jeu des phases mobiles composées d'eau, d'acetonitrile, de méthanol, ou d'acétate d'ammonium (entre autres), facilement volatilisables et donnant lieu à une bonne ionisation dans la source (ESI, généralement). L'analyseur en masse va ensuite pouvoir identifier et quantifier les composés grâce à la finesse des pics chromatographiques obtenus. Cependant la résolution unitaire (voir 3.1.2) de ces spectromètres ne permettra pas de séparer des composés isobares (de même poids moléculaire), et ces deux méthodes de couplage ne renseignent pas sur des composés inconnus des tables de données d'ionisation par impact électronique (EI) à 70eV. Récemment, de nouveaux systèmes chromatographiques couplant un analyseur à

temps de vol à une méthode chromatographique permettent tout de même d'atteindre une résolution massique de  $m/\Delta m=20.000$  [Richardson 06], [Piot 11].

### **2.2.2.2 Attribution moléculaire par spectrométrie de masse à ultra-haute résolution**

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique d'ion (FT-ICR/MS) possède une ultra-haute résolution ( $m/\Delta m > 100.000$ ) [Hallquist 09], et donc, une ultra-haute précision en masse, inférieure au ppm, c'est ce qu'on appelle UHRMS pour Ultra-High Resolution Mass Spectrometry.

Le FT-ICR est un type d'analyseur de masse qui permet de déterminer le ratio masse sur charge  $m/z$  des ions moléculaires en se basant sur la fréquence cyclotronique d'ion dans un champ magnétique statique. Les ions piégés dans une trappe de Penning sont excités par un champ électrique alternatif perpendiculaire au champ magnétique. Après excitation, ces ions sont en rotation à leur fréquence cyclotronique et induisent un courant dans les électrodes externes chaque fois que le paquet d'ions passe à proximité. L'interférogramme résultant est une superposition de signaux sinusoïdaux qui est déconvolué par Transformée de Fourier pour obtenir un spectre de masse à ultra-haute résolution.

C'est cette haute-résolution qui permet d'accéder à l'identification des formules brutes des ions pseudo-moléculaires. Pour chaque ion, on a recours au calcul du défaut de masse et à l'identification des massifs isotopiques

#### **Défaut de masse :**

Un spectre de masse contient trois informations majeures. Pour chaque ion détecté, on obtient une donnée en intensité spectrométrique, et deux autres en terme de masse : la masse nominale (ou masse entière), et la masse exacte (la masse mesurée). On appelle défaut de masse la différence entre la masse exacte et la masse nominale. La théorie de l'attribution s'appuie sur l'unicité des défauts de masse des éléments (figure 2.2.6), permettant ainsi de résoudre, sous réserve d'une précision en masse suffisante, l'équation diophantienne 2.2.1. Dans cette équation,  $M$  est la masse exacte mesurée, et  $n_i$  le nombre d'atome de l'élément  $i$  dont la masse est  $m_i$ .

$$\sum n_i m_i = M \quad (2.2.1)$$

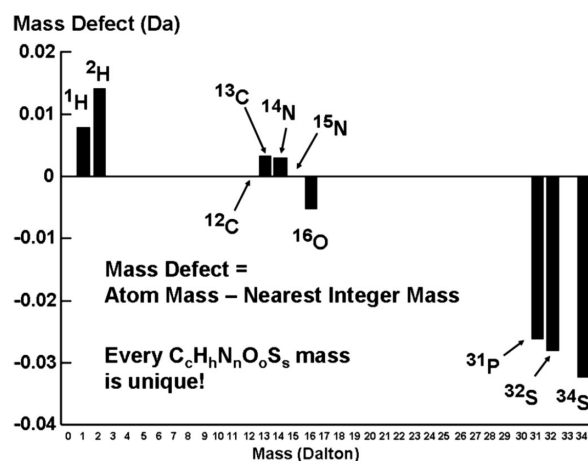


FIGURE 2.2.6: Défaut de masse atomique de quelques isotopes pour des éléments chimiques communs. Puisqu'aucun n'a le même défaut de masse, il est possible de déterminer l'unique composition élémentaire d'une molécule à condition d'une précision de masse suffisante. Extrait de [Marshall 08].

### Massif isotopiques :

De manière naturelle, les atomes contenus dans les molécules présentent, dans une proportion bien précise, des isotopes. Des exemples de ces proportions isotopiques, appelées abondances relatives sont présentés sur la figure 2.2.7 pour les principaux constituants de la matière organique. Ensuite, nous savons que les éléments du tableau de Mandeleiev sont dénombrés par leur numéro atomique et leur poids atomique standard, calculé comme la moyenne des masses atomiques de ses isotopes au prorata de leur présence dans la nature. Il faut donc ici bien faire la différence entre masse exacte qui correspond à la somme des masses élémentaires de chacun des atomes, et le poids atomique standard qui est une moyenne des masses pondérée de l'abondance isotopique.

La spectrométrie de masse à très haute résolution permet de visualiser les différents isotopes des atomes présents dans la molécule. En effet, ceux-ci ont une masse exacte élémentaire différente, ils vont donc donner lieu à des pics spectrométriques distincts. La reconnaissance de ces différents massifs isotopiques est une aide précieuse à l'attribution

de formules brutes, et elle est utilisée dans les procédures d'attribution présentées plus loin dans cette section.

Element		Abundance (%)	Mass
Hydrogen	<sup>1</sup> H	99.99	1.007 83
	<sup>2</sup> H	0.01	2.014 10
Carbon	<sup>12</sup> C	98.91	12.000 0
	<sup>13</sup> C	1.09	13.003 4
Nitrogen	<sup>14</sup> N	99.6	14.003 1
	<sup>15</sup> N	0.4	15.000 1
Oxygen	<sup>16</sup> O	99.76	15.994 9
	<sup>17</sup> O	0.04	16.999 1
	<sup>18</sup> O	0.20	17.999 2
Phosphorus	<sup>31</sup> P	100	30.973 8
Sulfur	<sup>32</sup> S	95.02	31.972 1
	<sup>33</sup> S	0.76	32.971 5
	<sup>34</sup> S	4.22	33.967 6

FIGURE 2.2.7: Abondance et masse exacte élémentaire des isotopes stables des principaux éléments de la matière organique.

### 2.2.2.3 Caractérisation chimique moléculaire par spectrométrie de masse à ultra-haute résolution

En sciences de la Terre, les premières analyses en UHRMS ont eu lieu tout d'abord sur des substances humiques ou fulviques [Brown 00] [Stenson 02], et sur la matière organique [Kujawinski 06, Kujawinski 02] ; puis, rapidement différentes équipes de recherches se sont intéressées à la caractérisation d'aérosols par UHRMS. On peut scinder entre 3 groupes les différents types d'analytes atmosphériques qui ont été utilisées :

1. AOS formé par ozonolyse de COV (alpha-pinène, limonène, ou isoprène) en phase gaz [Tolocka 04, Reinhardt 07, Bateman 10, Heaton 09, Nguyen 10, Laskin 10, Roach 10, Walser 08, Sadezky 08, Müller 09, Hall 11]
2. Aérosols ambiants ou composés présents dans l'eau de nuage et de brouillard [Smith 08], [Mazzoleni 10, Mazzoleni 12, Altieri 09, Laskin 09, Wozniak 08, Reemtsma 06, Chang-Graham 11, Schmitt-Kopplin 10]

3. Produits obtenus en phase aqueuse par expérience en laboratoire [Perri 10, Perri 09, Altieri 08].

L'UHRMS permet une caractérisation moléculaire précise : en 2007, environ 450 composés ont été identifiés sur une gamme de masse  $m/z$  200-700 Dalton, dans des AOS positivement ionisés par ESI, et préalablement synthétisés en chambre de simulation atmosphérique par ozonolyse d'alpha-pinène [Reinhardt 07]. Plus tard, une analyse en ESI/FT-ICR a permis la détection et l'assignation de formule élémentaire de 1000 composés sur une gamme de masse  $m/z$  220-420 Da., pour la première fois sur une fraction organique soluble dans l'eau d'aérosols naturels [Wozniak 08] [Reemtsma 09]. Une review publiée récemment par [Nizkorodov 11], recense les applications de cette nouvelle technique, le tableau 2.1 reprend quelques exemples de ces analyses. [Lin 12] proposent une analyse en composition élémentaire par spectrométrie de masse à ultra-haute-résolution d'HULIS, extraits d'échantillons  $PM_{2.5}$  d'aérosols ruraux par extraction en phase solide (SPE). La majorité des composés analysés présente une masse comprise entre 90 et 500 Da. (Dalton), l'obtention de leur formule brute permet de déterminer un classement selon leur composition. Au total plus de 3000 formules brutes en CHONS, CHOS, CHON, CHO, CHN sont retenues, l'étude propose également une différenciation des AOS et des AOP lors de l'ionisation dans l'electrospray [Lin 12].

Analyte	Extraction	ionisation / MS	Résolution	Référence
WSOC d'aérosol ambiant	H <sub>2</sub> O acide ; SPE	ESI(+/-) FT-ICR (6T)	100.000	[Reemtsma 06]
AOS de d-limonène/O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> OH	ESI(+/-) Orbitrap	60.000	[Bateman 08]
WSOC d'aérosol ambiant	H <sub>2</sub> O acide	ESI(+) FT-ICR (12T)	100.000	[Wozniak 08]
eau de brouillard ambiant	SPE	ESI(-) FT-ICR (9.4T)	200.000	[Mazzoleni 10]
BBA	H <sub>2</sub> O	ESI(+) Orbitrap	60.000	[Chang-Graham 11]
aérosols ambiants, site rural	H <sub>2</sub> O	ESI(-) FT-ICR	>450.000	[Schmitt-Kopplin 10]
WSOC d'aérosols ambiants urbains	SPE	ESI(+/-) Orbitrap-Velos	100.000	[Rincón 12]

TABLE 2.1: Exemple de quelques études sur la caractérisation chimique HRMS d'AO, d'aérosols ambiants, ou de brouillard. SPE :Solid-Phase Extraction ; BBA : Biomass Burning Aerosol. Adapté de [Nizkorodov 11].

Bien que très performante, l'UHRMS ne permet pas ou peu de quantification, car trop peu de méthodes séparatives lui sont associées. De plus, il ressort de toutes ces différentes études qu'il est nécessaire d'améliorer les outils logiciels pour l'analyse et

l'interprétation des données HRMS, pour l'attribution de formules brutes notamment ; la chaîne de traitement n'est pas linéaire et demande l'utilisation conjointe ou successive de plusieurs logiciels. Or, cela est chronophage, et l'implémentation de nouveaux algorithmes pour l'analyse et la mise à contribution des « building-blocks » (différences de masses répétitives dans un spectre de masse) pourrait permettre des identifications moléculaires plus rapides, plus précises et plus nombreuses [Kunenkov 09] [Hertkorn 08] [ken ]. Il y a aussi un besoin grandissant à la prédiction de spectre de masses haute-résolution afin de pouvoir, par exemple, mieux évaluer les biais liés à l'ionisation, même douce (ESI). Fragmentation moléculaire, ionisation sélective, et formation d'adduits sont des processus persistants dans le cadre analytique de la HRMS.

Dans le but de contourner ces biais, Hertkorn et al. (2007), montrent la complémentarité des techniques de séparation haute performance avec la spectroscopie RMN, et la spectrométrie de masse FTICR. RMN et FTICR-MS sont complémentaires (figure 2.2.8) car ce sont deux méthodes qui font appel à des processus moléculaires et atomiques tout à fait différents. D'une part, la RMN apporte une information très détaillée concernant l'arrangement des liaisons chimiques, et peut même être une méthode quantitative. Cependant pour les mélanges complexes les interactions intra et intermoléculaires peuvent prêter à confusion lors de l'interprétation des déplacements chimiques, du fait de leur additivité. D'autre part la FTICR-MS permet le calcul de formule brute pour plusieurs milliers de composés d'un mélange complexe, et la fragmentation connue de certains composés renseigne sur leur structure chimique. En revanche la différenciation des isomères et la quantification des composés posent des difficultés.

Hertkorn et al. (2007) dessinent alors les perspectives d'application pour l'étude de substances complexes non-répétitives comme l'eau douce, les matières organiques marines ou dans les sols, et les aérosols. Ces derniers sont définis ici comme un arrangement complexe de structures et d'interactions chimiques couvrant de larges domaines de temps et de tailles. Or, cette étude suggère que même les spectres de masse FTICR les plus résolus de matériaux complexes représentent une projection simplifiée de l'espace structural du mélange analysé. Si la résolution en masse reste un paramètre essentiel pour la caractérisation de aérosols organiques, le traitement et l'analyse des données nécessitent des avancées considérables. En effet, une précision de mesure accrue implique une information plus dense et plus complexe.

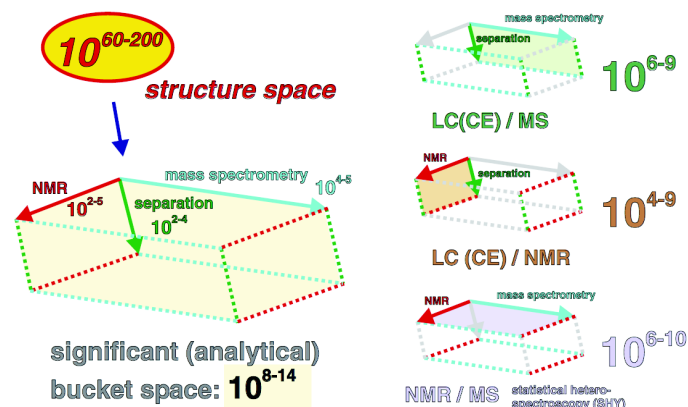


FIGURE 2.2.8: le pixel volumétrique (voxel) est défini par la résolution maximale obtenue par la complémentarité des méthodes analytiques : RMN, FTICR et séparation. Extrait de [Hertkorn 07].

## Points clés

### Positionnement

- ❑ Les techniques d'analyse traditionnelles peinent à expliciter la totalité de la matière organique de l'aérosol.
- ❑ La spectrométrie de masse à très-haute résolution semble être une technique prometteuse, mais l'interprétation des données n'est pas évidente.
- ❑ HRMS et RMN sont des techniques d'analyse complémentaires.

## 2.3 Objectifs de la thèse : méthodologie et stratégie

Les objectifs de la thèse sont donc les suivants :

- Développer la méthodologie d'analyse de l'aérosol organique par spectrométrie de masse à très haute résolution ( Partie II, Chapitre 3 et 4).
- Utiliser la très-haute résolution Orbitrap pour lever les ambiguïtés rencontrées lors de l'étude de mécanismes d'oxydation en phase aqueuse de composés organiques, en particulier lorsque les produits de réaction comportent des oligomères (Partie III,

Chapitre 5).

- Utiliser cette méthodologie très novatrice pour apporter des renseignements sur la fonctionnalité chimique à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique : décrire la variabilité saisonnière de la fonctionnalisation de l'aérosol organique, en fonction des sources et des processus saisonniers. (Partie III, Chapitre 6).

### **Stratégie :**

Les spectres obtenus à très haute résolution contiennent énormément d'informations redondantes, dont l'existence de pics isotopiques. Un premier travail, indispensable est donc la réduction de cette quantité d'information à une liste exploitable de formules brutes et d'intensité de pics. Ce travail a été développé dans le cadre d'une collaboration entre l'IPAG et le LPL de l'université d'Arizona et a donné lieu au développement de routines de traitement des spectres (Attributor) ; ceci est détaillé dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Nous proposons donc de concentrer notre effort d'une part sur une espèce dont la réactivité en phase aqueuse a déjà fait l'objet d'études préalables (telle que methacroleine), et d'autre part d'explorer la réactivité d'un composé encore peu étudié en phase aqueuse comme la méthyl-vinyl-cétone. Les expériences de photochimie en phase aqueuse ont été menées par l'équipe du LCP-Marseille, en utilisant un réacteur photochimique en phase aqueuse. L'identification des produits de réaction a haut poids moléculaire sera réalisée à l'aide du LTQ-Orbitrap et par RMN, à Grenoble. C'est l'objet du chapitre 5.

Enfin, on sait que les sources d'aérosol organique sont différentes en hiver et en été, ce qui se traduit par des propriétés et une fonctionnalité chimique différente [Samburova 05, Samburova 07], avec une transition plus ou moins continue entre ces deux situations marquées [Baduel 09]. Une approche raisonnable est donc d'étudier deux séries d'échantillons de même origine, et de saison différente. Ces filtres présentent l'immense avantage d'être environnés par des données très détaillées qui vont nous permettre de :

- Sélectionner des filtres correspondant à des situations météorologiques / chimiques variées et bien caractérisées grâce aux données acquises lors de la campagne
- Interpréter nos résultats dans le cadre de comparaisons avec des méthodes plus établies.

Cette dernière approche est présentée dans le chapitre 6.



**Matériels et développements  
méthodologiques pour la spectrométrie  
de masse moléculaire haute résolution**



## **Chapitre 3**

# **Méthodes expérimentales pour la spectrométrie de masse à très haute-résolution ESI-Orbitrap-FTMS**

Le premier objectif de cette thèse est d'établir des techniques expérimentales et analytiques Orbitrap optimales pour l'étude de l'aérosol organique. La spectrométrie de masse à très haute résolution est à priori un outil important pour la caractérisation de l'AO : cette technique permet d'observer des évolutions de fonctionnalité chimique à travers l'évolution des formules brutes attribuées aux nombreux ions pseudo-moléculaires identifiés dans le mélange. Ce type d'information peut difficilement être obtenue à partir d'autres méthodes analytiques.

Ce chapitre présente tout d'abord les caractéristiques du LTQ-Orbitrap-XL® (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Allemagne) utilisé pour ces travaux de thèse, et mis à disposition par l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG). L'information obtenue en haute-résolution massique permet d'accéder à la formule brute des composés, nous verrons donc quelles sont les capacités et les limites de l'Orbitrap en terme d'identification moléculaire. La deuxième section de ce chapitre expose les méthodes expérimentales que j'ai développées et utilisées pour une analyse optimale de l'aérosol organique par Orbitrap. Il s'agit ici de déterminer les techniques d'ionisation et d'acquisition optimales, fiables et répétables, dans le but de développer les méthodes analytiques présentées dans le chapitre suivant.

## 3.1 Caractéristiques de l'ESI-LTQ-Orbitrap

### 3.1.1 Principe de fonctionnement

Le LTQ-Orbitrap-XL est un système hybride associant une trappe à ion linéaire (LTQ : Linear Trap Quadrupole) et un analyseur de masse Orbitrap à haute résolution. La figure 3.1.1 en montre le schéma d'ensemble. Une description détaillée est proposée par [Makarov 00, Makarov 06b].

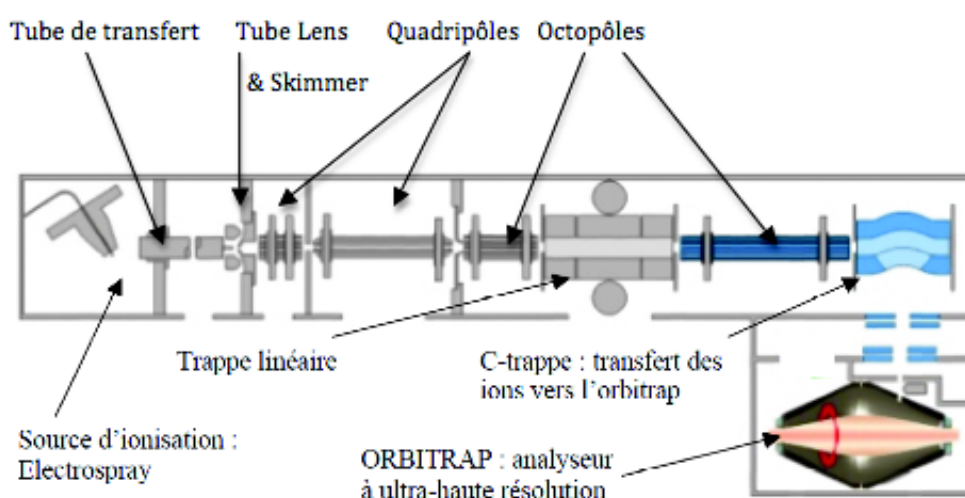


FIGURE 3.1.1: Schéma de fonctionnement du LTQ-Orbitrap-XL. Extrait de [Makarov 06a].

Brièvement, la solution analysée est injectée dans la source Electrospray (ESI) à l'aide d'une seringue dont le débit est contrôlé (voir figure 3.1.2a). Le capillaire de l'ESI est maintenu à un potentiel fixe, entre -5 kV et + 5 kV. L'instabilité coulombienne résultante génère un faisceau de très fines gouttelettes porteuses d'une charge de même signe que le capillaire. Un flux d'azote (appelé « sheath » et « auxiliary » gaz) assiste l'évaporation et la fragmentation de ces gouttelettes, en ion pseudo-moléculaire généralement monochargés de la forme  $(M + H^+)$  ou  $(M - H^+)$ . Selon l'espèce analysée, certains ions peuvent être porteurs de multiples charges électroniques, ou peuvent également former des adduits, par exemple de la forme  $(M + Na^+)$ .

Ensuite, le flux d'ions entre dans le LTQ par un tube de transfert, puis est focalisé par le "tube lens" dans un dispositif de transfert ionique (deux quadripôles et un octopôle)

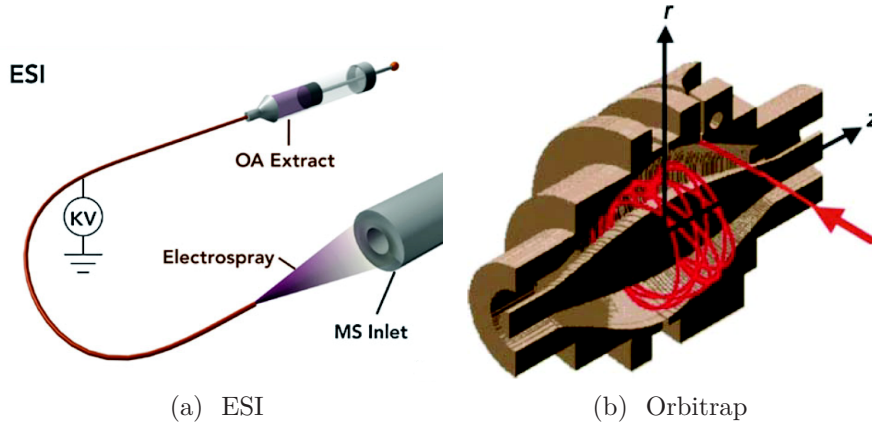


FIGURE 3.1.2: (a) Principe d'injection dans l'Orbitrap en ionisation electrospray (ESI). Extrait de [Nizkorodov 11]. (b) Géométrie de l'Orbitrap, vue en coupe. L'oscillation des ions-moléculaires le long de l'axe z crée un courant induit entre les électrodes externes. Extrait de [Hu 05].

qui les conduit à la trappe linéaire, où les ions peuvent être présélectionnés et accumulés. Les ions accumulés et sélectionnés par le LTQ sont ensuite transférés vers l'Orbitrap via un octopôle. L'Orbitrap est un piège électrostatique parfaitement harmonique. Le potentiel électrostatique  $y$  est fixé par la différence de potentiel entre une électrode interne (fuselée), et l'électrode externe. La géométrie des électrodes est telle que le mouvement d'un ion dans le champ résultant est un mouvement de rotation autour de l'électrode interne (figure 3.1.2b), composé avec une oscillation selon l'axe longitudinale à une fréquence  $\omega = \sqrt{k \cdot \frac{m}{z}}$ . L'électrode externe étant séparée en deux, cette oscillation induit un courant électrique qui est mesuré et dont la Transformée de Fourier permet d'obtenir la fréquence d'oscillation de chaque ion présent.

La difficulté provient de la nécessité d'injecter les ions par paquet sur des orbites stables dans l'Orbitrap. Cette difficulté est gérée par la C-trappe, qui collecte les ions en sortie du LTQ et collimate environ 30 % du paquet d'ion vers l'Obritrapp où une brève pulsation du champ électrique permet sa stabilisation autour de l'électrode centrale [Makarov 06b]. Le fonctionnement dynamique du LTQ-Orbitrap est détaillé sur la figure 3.1.3.

$$\omega = \sqrt{k \cdot \frac{m}{z}} \quad (3.1.1)$$

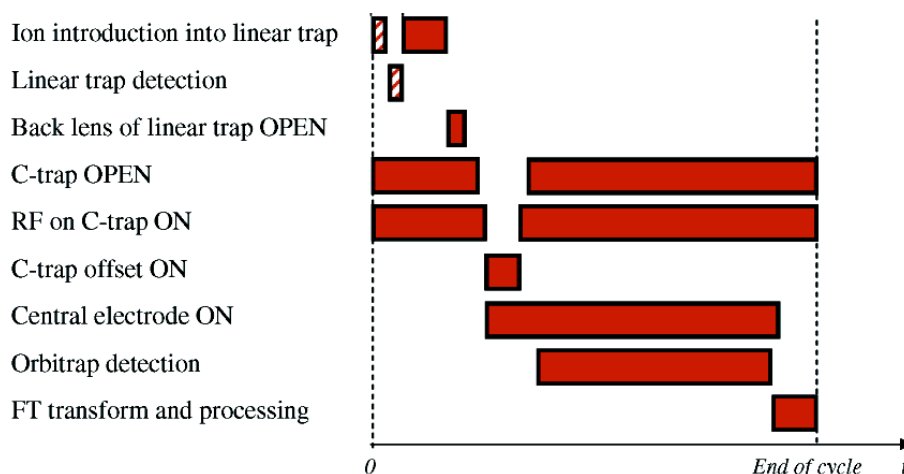


FIGURE 3.1.3: Séquence des opérations élémentaires du LTQ-Orbitrap. Le motif rayé indique le pré-scan effectué par l'AGC (Automatic Gain Contrôle). Extrait de [Makarov 06b].

Grâce à l'équation 3.1.1, où  $\{m=(M + H^+) \text{ ou } (M - H^+)\}$ ,  $k$  facteur de forme constant, et  $z$  la charge électronique (qui généralement vaut 1); la fréquence d'oscillation  $\omega$  (rad/s) est donc directement reliée au rapport masse/charge ( $m/z$ ) de l'ion concerné [Makarov 00].

Le LTQ-Orbitrap peut fonctionner en mode IT-MS (Ion Trap-MS) ou FT-MS (Fourier Transformation-MS), la résolution est unitaire dans le premier cas, et peut dépasser 100.000 en FT-MS.

### 3.1.2 Enjeu de la haute-résolution

En spectrométrie de masse, la résolution est liée à la largeur des pics par  $R=m/\text{FWHM}$ , où FWHM est la largeur du pic à mi hauteur (Full Width Half Maximum). Elle définit le pouvoir de résolution de l'instrument, c'est à dire sa capacité à différencier deux pics de masse très proche. Le tableau 3.1 résume un certain nombre de différences de masse couramment observées dans des molécules contenant seulement C, H et O, ou dans des molécules plus complexes, contenant également S, N, et Na.

La résolution nécessaire pour séparer deux pics distincts pour des molécules de masse proche de 200 Da est donc de  $\frac{200}{0.002} = 100.000$ . Si la résolution nécessaire n'est pas atteinte, alors la mesure obtenue correspondra à une moyenne intrinsèque, comme le

montre l'analogie graphique de la figure 3.1.4.

Changement de groupe	Différence de masse (mDa.)
- (C <sub>2</sub> ) + (NaH)	-2,37
- (CH <sub>4</sub> ) + (O)	36,39
- (C <sub>4</sub> ) + (O <sub>3</sub> )	-15,26
- (C <sub>3</sub> ) + (O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	-21,12
- (C <sub>2</sub> ) + (OH <sub>8</sub> )	-57,51
- (S) + (O <sub>2</sub> )	-17,76
- (N <sub>2</sub> ) + (CO)	11,23
- (SH <sub>4</sub> ) + (C <sub>3</sub> )	3,37
- (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) + ( <sup>13</sup> C <sub>2</sub> )	8,94

TABLE 3.1: Évaluation des différences de masse exactes.

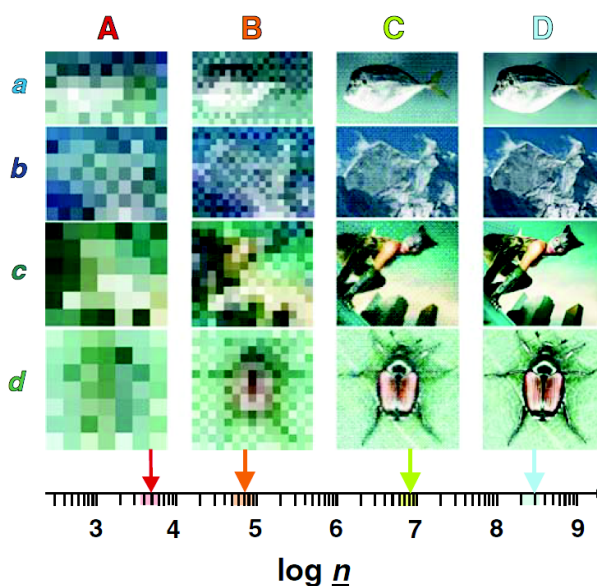
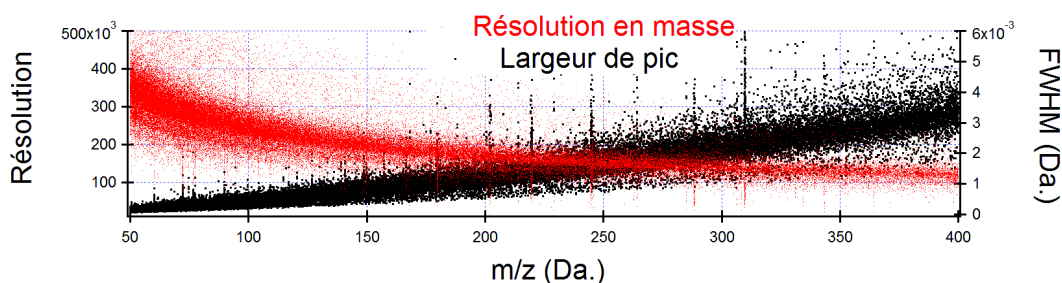
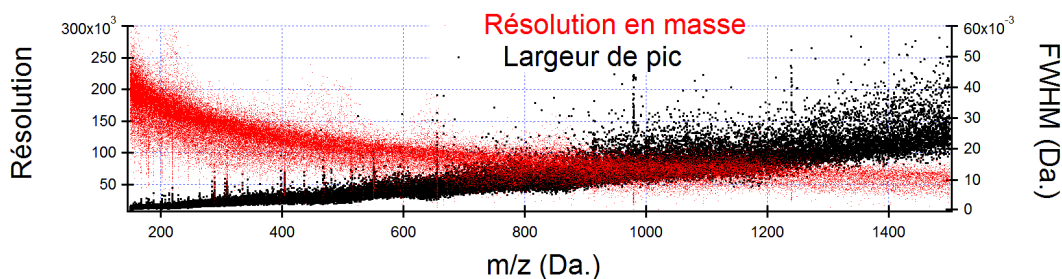


FIGURE 3.1.4: Analogie : ces images décrivent un espace tridimensionnel constitué de l'aire de l'image (résolution du pixel selon x et y) et la profondeur de couleur. Cet espace 3-D offre  $n$  possibilités pour décrire les différences ( $n=x*y*[prof. \text{ couleur}]$ ). Pour distinguer le poisson (a), la montagne (b), un humain (c), un scarabée (d), il faut une résolution minimale, seulement atteinte dans les cas C et D. Actuellement, le pixel analytique volumétrique [séparation / spectroscopie RMN / HRMS] , s'étend sur la plage de valeurs suivantes ( $\log n= 8-14$ ) (cf section 2.2.2.3). Extrait de [Hertkorn 07].

Pour l'Orbitrap, la résolution en masse sera la moitié de la résolution en fréquence du fait de la racine carrée dans l'équation 3.1.1 :  $\frac{\omega}{\Delta\omega} = 2\frac{m}{FWHM}$ . De plus, l'équation 3.1.1 indique que la fréquence des oscillations axiales est inversement proportionnelle à  $\sqrt{\frac{m}{z}}$ . De ce fait, pour un temps d'acquisition donné, le pouvoir séparateur de l'Orbitrap diminue proportionnellement à  $\sqrt{\frac{m}{z}}$  (figure 3.1.5), et donc  $FWHM$ , la largeur du pic, augmente également avec la masse. Cette décroissance du pouvoir séparateur est plus faible que pour un FT-ICR pour lequel la résolution massique est égale à la résolution fréquentielle [Makarov 06a]. Un FT-ICR peut fournir une résolution plus grande que l'Orbitrap simplement car le temps d'acquisition n'est pas limité sur ce type d'instrument alors que l'Orbitrap a un temps limite d'acquisition d'environ 1,8 secondes [Macek 06].



(a) Gamme de masse 50-400 Da.



(b) Gamme de masse 150-1500 Da.

FIGURE 3.1.5: Pouvoir séparateur (résolution) et largeur de pic, sur deux gammes de masse distinctes. Largeur du pic :  $FWHM = m/résolution$ . La résolution est inversement proportionnelle à  $m/z$ . Spectres MVK pour  $m/z$  50-400 Da., 8 minutes d'enregistrement moyenné, et sur  $m/z$  150-1500 moyenné pendant 8 minutes.

L'analyseur de masse Orbitrap apporte une résolution massique, ou pouvoir séparateur  $m/FWHM = 100.000$  pour les basses masses ( $m/z < 400$  Da.) et une précision de masse jusqu'à 2 ppm. Par exemple, une résolution de 100.000 pour  $m/z=100$  Da. apportera une



précision de mesure telle que l'on pourra différencier la masse 100,001 Da. de 100,003 Da. La précision massique dépend principalement de la calibration en masse de l'Orbitrap. Cependant, une telle résolution n'est accessible que pour des masses inférieures à  $m/z = 400$  Da. (figure 3.1.5b).

Plus la composition chimique des composés analysés est variée, plus le pouvoir séparateur, et donc la résolution deviennent des paramètres clefs. En effet, [Schmitt-Kopplin 10] montrent sur des spectres UHRMS ( $R > 400.000$ ) ESI(-) FTICR d'échantillon d'aérosols, qu'il existe une résolution minimale nécessaire pour pouvoir distinguer des pics en CHO, d'autre composés en CHOS à des masses extrêmement proches (2.4mDa).

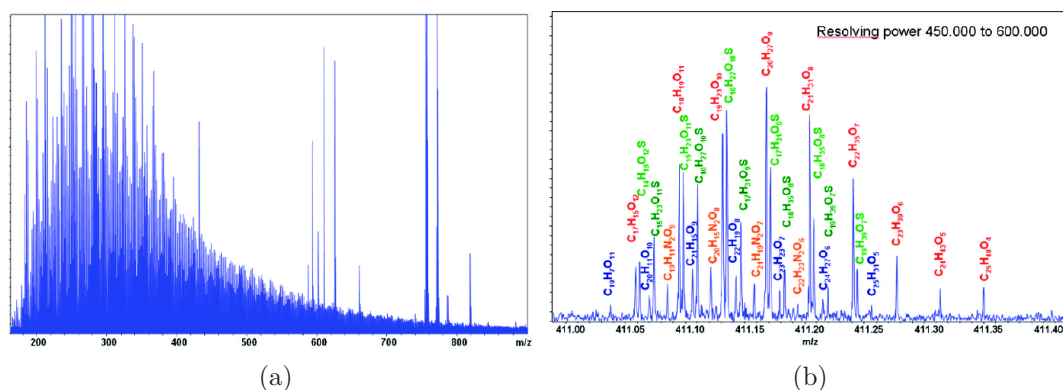


FIGURE 3.1.6: Spectres UHRMS ESI(-) FTICR MS d'échantillon d'aérosols prélevés au P-Pusztta (a). Résolution supérieure à 400.000 nécessaire pour pouvoir distinguer des pics en CHO, d'autre composés en CHOS à des masses extrêmement proches (b). Extrait de [Schmitt-Kopplin 10].

Le pouvoir séparateur augmente avec la résolution, qui elle-même diminue avec l'augmentation de la masse. Les exemples sur la figure 3.1.7 attestent que pour une masse nominale  $m/z = 220$  une résolution de 264.000 suffit à résoudre des pics voisins. A la masse 411, une résolution de 250.000 s'avère nécessaire pour séparer un CHO d'un CHOS juxtaposé de 2.4mDa.

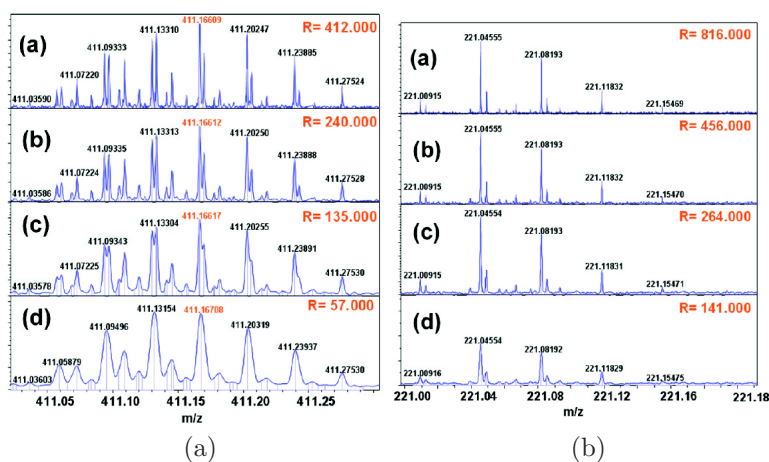


FIGURE 3.1.7: Le pouvoir séparateur augmente avec la haute-résolution, mais celle-ci diminue avec l'augmentation de la masse. A la masse 220 une résolution de 264.000 suffit à résoudre (b). A la masse 411, une résolution de 250.000 s'avère nécessaire pour séparer un CHO d'un CHOS juxtaposé de 2.4mDa (a). Extrait de [Schmitt-Kopplin 10].

Ces considérations montrent que l'identification moléculaire par (U)-HRMS est entièrement dépendante de la résolution et de la précision en masse obtenues à la masse étudiée. Cette précision de masse dépend de la résolution, de la calibration externe de l'instrument, et de la stabilité temporelle de cette calibration.

### 3.1.3 Précision en masse et calibrations

#### 3.1.3.1 Précision en masse

La précision en masse est l'erreur relative de la mesure de la masse, exprimée en partie par million (ppm) :  $p = \frac{(M_{mesurée} - M_{théorique})}{M_{théorique}}$ . Elle conditionne fortement la possibilité d'utiliser la mesure de la masse exacte de chaque pic pour lui attribuer une formule brute univoque. Cette précision dépend en partie de la résolution de l'instrument dans la mesure où la mesure de la masse exacte d'un pic n'a de sens que si ce pic est résolu de son voisin. Si 2 pics sont non résolus, alors la mesure de la masse exacte du pic moyen dépendra de l'intensité relative des 2 pics et n'aura de fait aucun sens physique. Si la résolution est adéquate, alors la précision en masse dépend uniquement de la calibration de l'instrument c'est à dire de la connaissance de la relation réelle entre fréquence mesurée

et  $m/z$  de l'ion détecté (version effective de la relation théorique 3.1.1).

### 3.1.3.2 Calibration externe

La calibration externe de l'Orbitrap est basée sur la détection de pics spectrométriques connus lors de l'injection d'un mélange de standards. Ce mélange proposé par Thermo Fischer, appelé CALMIX contient : caféine ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ,  $m/z$  195), MRFA (Methionine-Arginine-Phenylalanine-Alanine,  $m/z$  524), Ultramark ( $m/z$  1,022-1,922), et SDS ( $C_{12}H_{26}O_4S$ ,  $m/z=262$ ) (voir figure 3.1.8). Il permet d'obtenir une calibration pour une gamme de masse étendue ( $195 < m/z < 2000$ ), et quotidiennement, la calibration externe de l'Orbitrap doit être effectuée par l'expérimentateur.

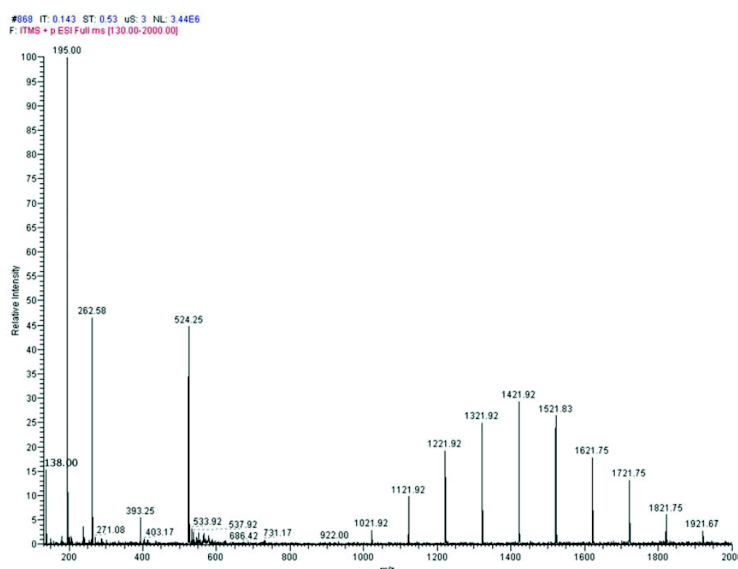


FIGURE 3.1.8: Spectre du Calmix nécessaire à la calibration externe. On note l'absence de calibrant pour les masses inférieures à 195 Da.

La stabilité dans le temps de cette calibration externe est conditionnée par la stabilité thermique de l'instrument et la stabilité de ses sources de courant. [Makarov 06a] ont montré que la précision associée dépend alors de l'intensité relative des pics détectés, avec une précision typiquement de 2 ppm pour les pics majoritaires (intensité relative 100%) et de 5 ppm pour les pics d'intensité faible (0,02%) (figure 3.1.9).

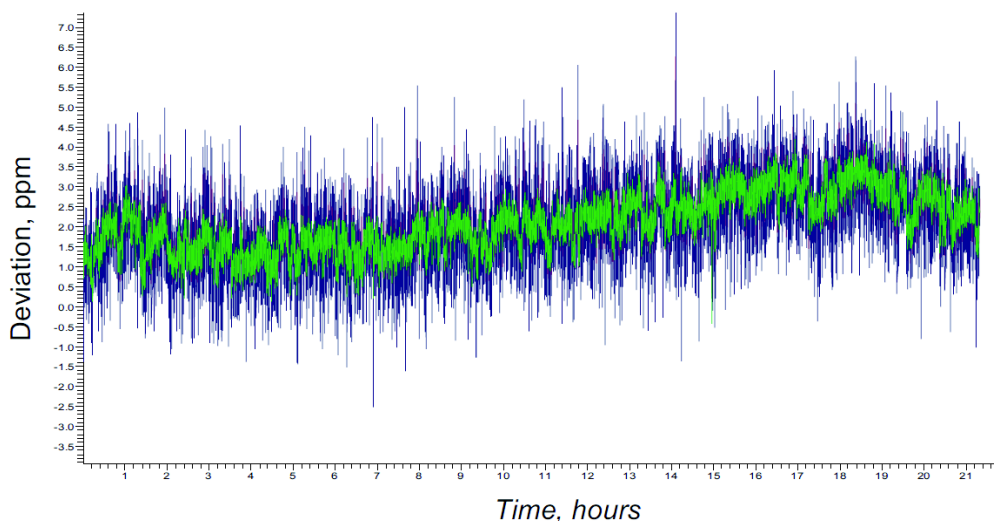


FIGURE 3.1.9: Gamme dynamique de l'Orbitrap. Deviation : Erreur relative (ppm). Stabilité de la précision en masse en fonction du temps de fonctionnement de l'Orbitrap pour deux ions dont l'abondance ionique est très différente (masses nominales : en vert  $m/z=1422$  à 100% d'intensité ; en bleu  $m/z=525$  à  $<0.02\%$  d'intensité ). Extrait de [Makarov 06a].

Ce procédé de calibration externe permet d'obtenir une précision de masse jusqu'à 2 ppm entre 195 et 400 Da. ; en revanche, on obtient difficilement une telle précision en masse en dessous de 150 Da. (figure 3.1.10). Une calibration interne est parfois nécessaire pour ajuster la mesure dans la partie basse de la gamme de masse. Généralement, la précision obtenue en dessous de la masse  $m/z=150$  est supérieure à 5 ppm. Pour certaines analyses, l'erreur de mesure augmente jusqu'à 15-25 ppm pour les masses avoisinant les 50 Da.

Aussi, une calibration interne du spectre obtenu est nécessaire en s'appuyant sur des composés connus dans le mélange à cette gamme de masse. Lorsque la totalité des composés est inconnue, la calibration en basse masse devient plus délicate, voire impossible dans certains cas.

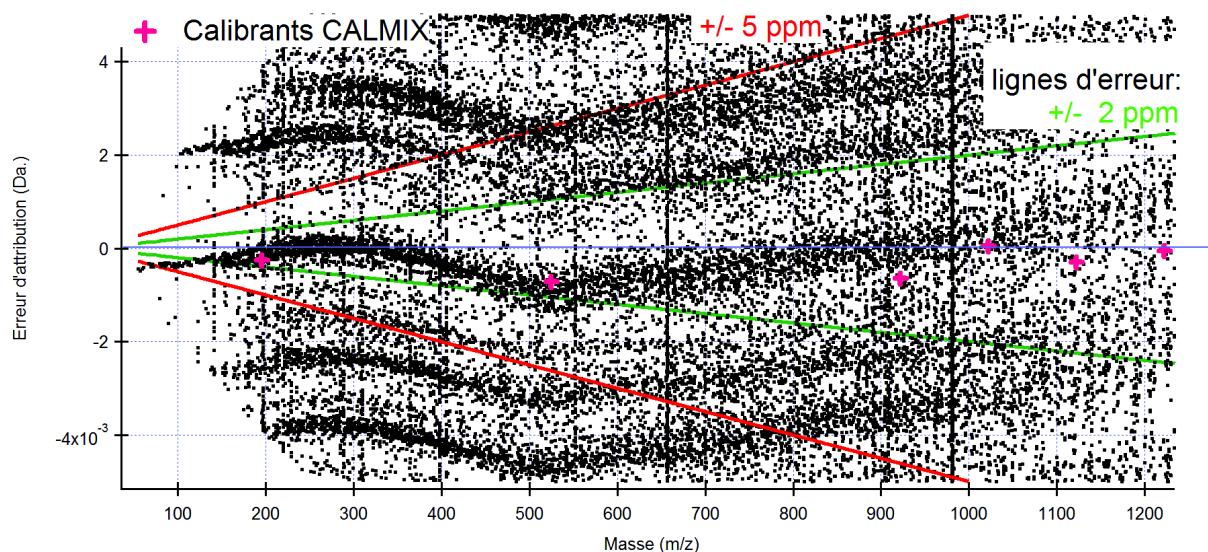


FIGURE 3.1.10: Erreur d'attribution absolue en fonction de la masse. Erreur de toutes les formules brutes potentielles en C,H,O calculées pour tous les pics spectrométriques d'un mélange qui ne contient que ces éléments. Le nombre de propositions et l'erreur relative (en ppm) augmentent avec la masse. Les points roses représentent les points de calibration du CALMIX.

## 3.2 Injection et Acquisition ESI-LTQ-Orbitrap

Pour l'injection, il s'agit de diluer les composés à analyser dans le solvant choisi. La concentration des composés doit être la plus faible possible, afin de ne pas polluer l'Orbitrap, et permettre cependant de détecter toutes molécules. C'est en effet un instrument très sensible et les composés, dont l'ionisation est favorisée, peuvent parfois polluer l'instrument à moyen terme, si ceux-ci restent dans les optiques de transfert ou dans un capillaire.

### 3.2.1 Acquisition de spectres

La qualité des spectres de masse obtenus dépend directement des paramètres d'acquisition de l'Orbitrap. « Xcalibur », logiciel propriétaire de Thermo-Fischer pour l'Orbitrap

permet d'effectuer un ensemble de pré-réglages (appelé « Tune ») de manière automatique ou manuelle afin d'effectuer la mise au point de l'optique de transfert qui compose le LTQ (figure 3.2.1). Cette mise au point doit permettre d'obtenir un courant ionique total (TIC : Total Ion Current) stable et intense ( $> 10^6$ ) et un rapport signal/bruit le plus élevé possible ( $S/N > 3$ ).

La tension du « Tube Lens » est également un paramètre important de cette mise au point, son signe est celui du mode d'ionisation, et sa valeur va favoriser le transfert et donc la détection des ions-moléculaires selon leur poids moléculaire. Une tension de « Tube Lens » élevée (90-100 V. en valeur absolue) va permettre d'observer les ions moléculaires au delà de 500 m/z, une tension plus réduite (environ 50V.) convient pour la gamme des basse masses. Une tension trop élevée risque de fragmenter les ions dans la source.

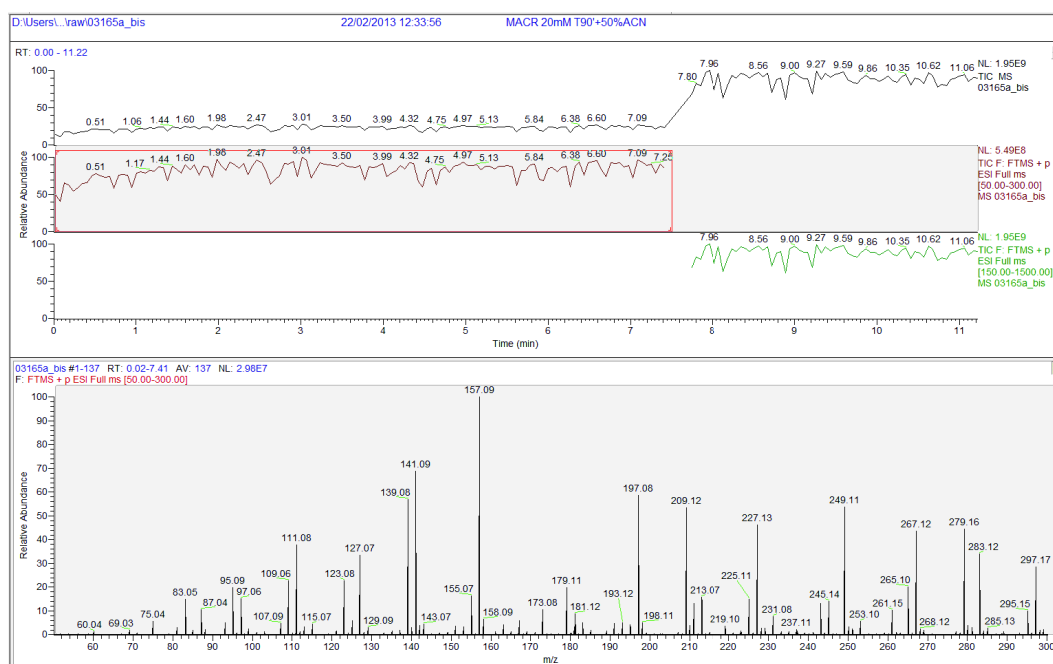


FIGURE 3.2.1: Saisie d'écran d'Xcalibur. La partie supérieure montre l'enregistrement du TIC (Total Ion Current) global (en noir), sur 50-300 Da. (en rouge), et sur 150-1500 Da. (en vert). La partie inférieure représente le spectre de masse sur 50-300 Da., la position et l'intensité des pics sont moyennés sur un peu plus de 7 minutes (Retention Time : 0.02- 7.41  $\Leftrightarrow$  Cadre rouge). Les valeurs des masses indiquées sont tronquées au centième.

Le choix de la polarité de l'ESI dépend des composés à caractériser, mais généralement il est nécessaire d'effectuer l'analyse Orbitrap pour les deux modes d'ionisation afin d'obtenir une image complète de ceux-ci. En effet, en fonction de leur affinité protonique les molécules vont s'ioniser préférentiellement selon un mode ou l'autre. Le choix du solvant est également un paramètre important pour l'ionisation, ce sujet sera discuté plus loin dans ce chapitre (voir section 3.2.2).

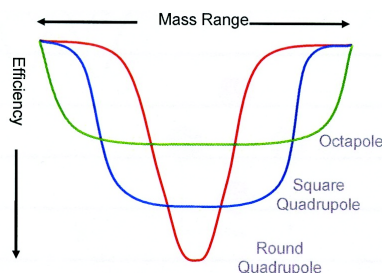


FIGURE 3.2.2: Principe de l'efficacité de transmission selon le multipôle utilisé. Extrait de Thermo Fischer.

La bande passante d'un multipôle étant dégradée aux extrémités de la gamme de masse (figure 3.2.2), plusieurs tests ont été effectués pour déterminer un optimum. Le choix de la gamme de masse étudiée se fait selon les analytes à caractériser et, dans la plupart des cas les gammes de masse sélectionnées correspondent à l'intersection suivante :  $50 < \frac{m}{z} < 300$  et  $150 < \frac{m}{z} < 1500$ . La figure 3.2.3 montre l'intérêt d'un tel recouvrement par rapport à une acquisition sur une gamme de masse continue de 50 à 1500 Da.. En effet, quelque soit la tension imposée au Tube Lens, les spectres sur les figures 3.2.3d, 3.2.3e et 3.2.3f ne permettent pas de retrouver l'intégralité du signal présenté en figure 3.2.3a ou 3.2.3b. Pour pouvoir utiliser ce type de recouvrement optimal, il faut donc opérer une réunion des deux spectres. J'ai donc utilisé pour cela le calcul du bruit de fond de chacune des deux parties de spectres pour les amener à un niveau de bruit du même ordre de grandeur. Les deux spectres sont ensuite simplement concaténés pour donner le spectre sur la figure 3.2.3c.

Sur le spectre résultant, on remarque aisément que l'intensité présente tout de même une discontinuité à l'endroit de la jonction, pour  $m/z = 150$  Da., mais cela ne gênera en rien la suite de l'analyse et de l'attribution moléculaire, car l'intensité n'est pas une grandeur absolument significative sur les spectres HRMS de l'Orbitrap.

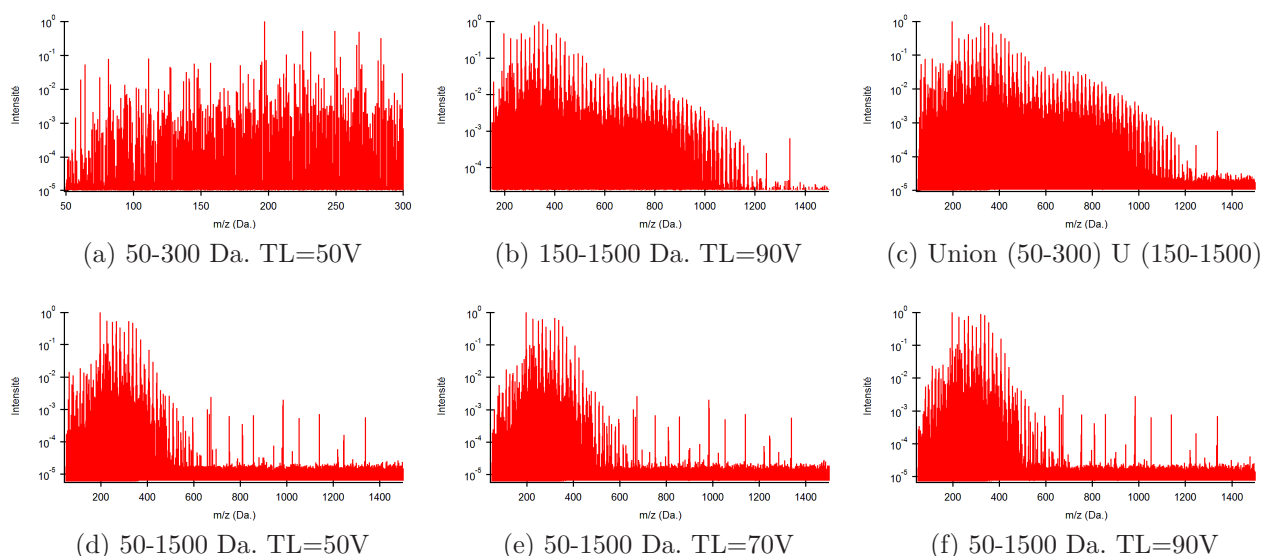


FIGURE 3.2.3: Validation visuelle de choix de la gamme de masse. Spectres de masse de la MACR, chacun est moyenné pendant 20 minutes. ESI (+). TL : Tube Lens

### 3.2.2 Choix du solvant d'ionisation

L'influence de l'ionisation est importante pour l'analyse des substances injectées, car les interactions solvant-soluté vont déterminer la capacité d'ionisation et de volatilisation des composés. Ces interactions sont ioniques (création d'un moment dipolaire soluté-solvant) ou diélectriques (dissolution des solutés ioniques dans les solvants polaires); des liaisons hydrogène peuvent aussi s'établir. Le choix du solvant, ou du mélange de solvants se fait dans le but de solubiliser et d'ioniser au maximum les molécules injectées. En effectuant une ionisation stable, continue et efficace, on s'assure d'obtenir, au final, un spectre de masse plus précis.

Brown et Rice (2000) montrent qu'une variation de la concentration en méthanol lors de l'ionisation en mode positif d'acide fulvique de Tourbe altère la distribution massique des ions [Brown 00]. [Bateman 08] montrent que le méthanol peut réagir avec des composés organiques lors de l'ionisation. Des expériences analogues avec un QqTOF-MS (Quadrupole/quadrupole Time-Of-Flight Mass Spectrometer) et un ESI-FT-ICR



tous deux associés à un ESI démontrent que les différents spectres de masse obtenus pour de la NOM (Natural Organic Matter) ne subissent pas d'influence directe de l'ESI [Kujawinski 02].

Des tests d'ionisation avec du méthanol (MeOH) ou de l'acétonitrile (ACN) ont été effectués sur quelques substances en ESI-Orbitrap. Tout deux sont volatils et miscibles dans l'eau, mais le moment dipolaire de l'ACN est supérieure à celui du méthanol et de l'eau. Les injections en ACN donnent donc un TIC plus stable et plus important (d'environ un ordre de grandeur) qu'avec le MeOH (figure 3.2.4).

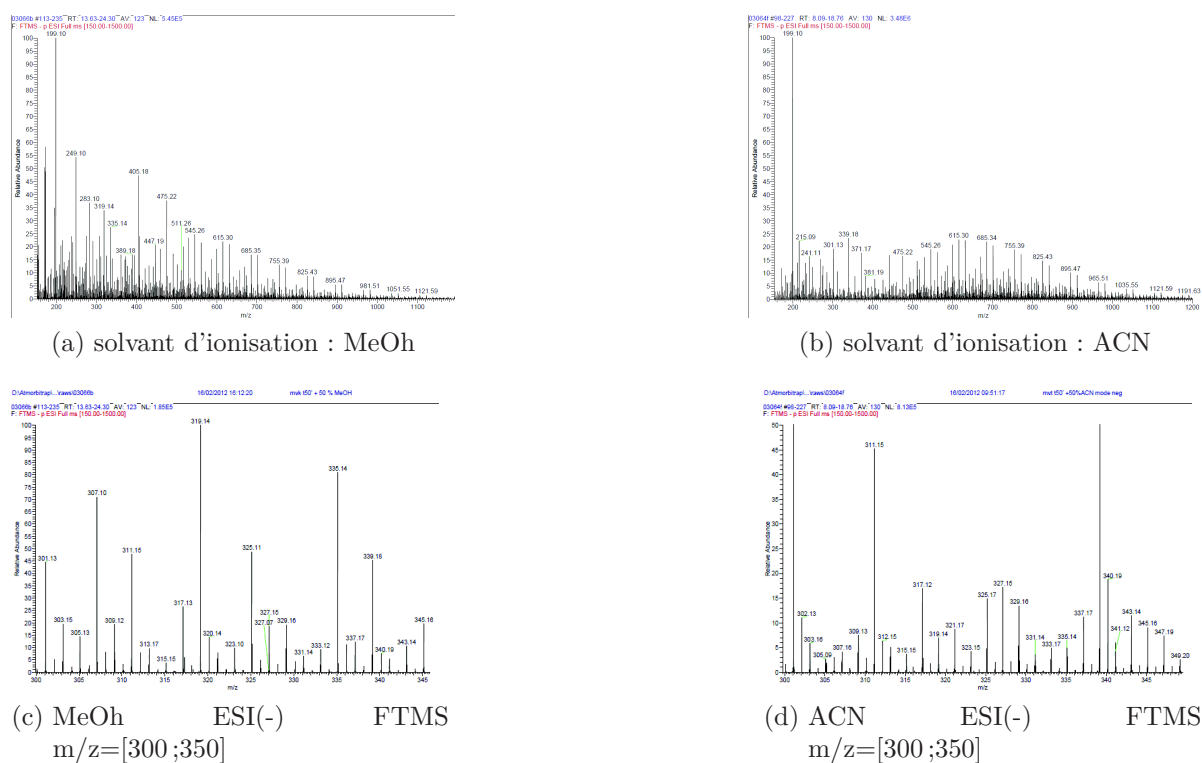


FIGURE 3.2.4: Comparaison de deux spectres de produits de la MVK avec deux différents solvants : MeOH ou ACN. ESI(-)FTMS m/z=[150 ;1200]

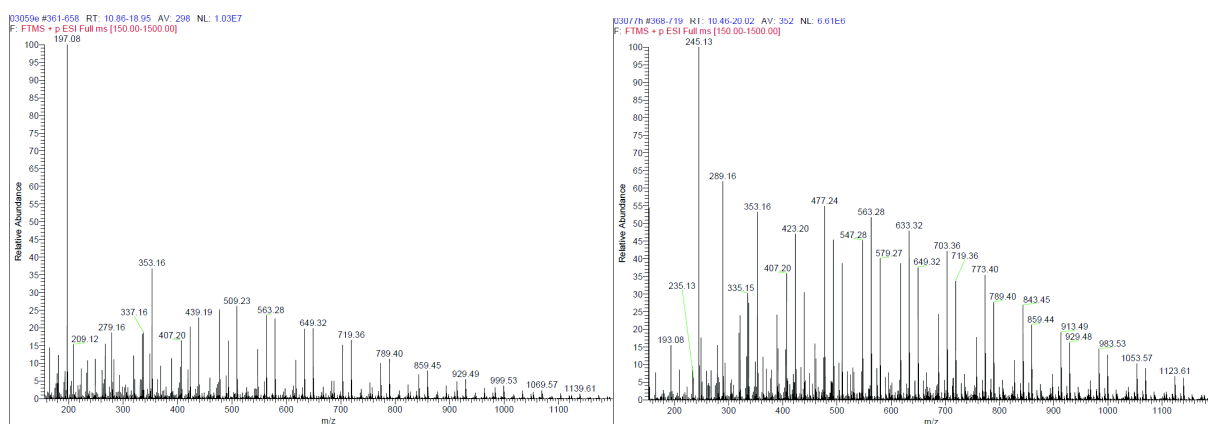
De plus, il semble que l'ionisation à l'acétonitrile est moins sélective que l'ionisation au méthanol. Les spectres sur la figure 3.2.4 montrent une comparaison d'ionisation d'un mélange moléculaire dans l'eau injecté à l'Orbitrap en MeOH ou en ACN. On constate que les spectres semblent différents d'un premier abord, en effet, les intensités relatives des différents pics ne sont pas identiques. En revanche, si l'on regarde en détail (figure

3.2.4 c et d) ces mêmes spectres sur une gamme de masse plus fine ( $m/z=300-350$ ), on s'aperçoit que les masses exactes sont identiques et que seules les intensités varient.

Nous n'avons pas relevé de réaction chimique notable lors de l'ionisation au méthanol, mais, pour plus de sûreté les injections ont été faites à l'ACN tout au long de nos travaux. On opte donc généralement pour un mélange ACN/H<sub>2</sub>O (1 :1 v :v), ou ACN / (dichlorométhane/acétone) (1 :1 v :v), selon que les composés sont dans l'eau ou dans un mélange de solvants.

### 3.2.3 Quantité de matière et sensibilité de l'Orbitrap

Pour discuter de la quantité de matière nécessaire à la détection dans l'Orbitrap on utilise le  $\mu\text{g/g}$  comme unité de concentration. La quantité minimale de matière mesurée pour avoir une bonne ionisation et une bonne stabilité de l'ESI est d'environ 200  $\mu\text{g/g}$  de méthacroléine pure (95% Sigma-Aldrich non stabilisée). Cette valeur a été établie en testant l'effet de la dilution (de 70 à 700  $\mu\text{g/g}$  de MACR pure dans ACN / H<sub>2</sub>O) sur l'ionisation.



(a) dilution dans 50% ACN. Pic majeur : 197.08  $m/z$  (b) dilution dans 99% ACN. Pic majeur : 245.13  $m/z$ , un polluant.

FIGURE 3.2.5: Comparaison de deux spectres des produits de la MVK pour deux dilutions dans l'ACN. ESI(+)-FTMS  $m/z=[150-1200]$ .

De plus, à quantité de matière identique, le taux de dilution dans le solvant va avoir une influence sur les spectres obtenus. La comparaison, pour les produits de réaction de la MVK, entre une dilution à 50 % et à 99 % dans l'ACN montre un TIC supérieur

pour la dilution à 50% (figure 3.2.5). Le spectre obtenu avec une dilution à 99% dans l'ACN apporte un signal stable et acceptable, permettant encore de faire la mesure de la masse exacte des composés. L'avantage d'une concentration plus élevée est qu'elle fait disparaître les pics polluants (par exemple  $m/z=245.13$  Da.) dans le bruit de fond.

#### 3.2.4 Conclusion

Les méthodes expérimentales et instrumentales développées au cours de ma thèse ont été présentées dans ce chapitre. Ces méthodes permettent d'établir des choix concernant le mode de fonctionnement de l'Orbitrap, la dilution dans un solvant approprié, et l'ionisation dans l'ESI.

Les techniques d'injection dans l'ESI fonctionnent autant pour des composés particuliers solubles, que pour deux composés en solution aqueuse, comme nous le verrons dans les chapitres suivants. Ces différentes méthodologies sont appliquées à l'étude de réaction de photooxydation en phase aqueuse en milieu contrôlé (Chapitre 5), et à la caractérisation de l'aérosol ambiant lors de trois campagnes de prélèvement effectuées à Grenoble (Chapitre 6).

## Points clés

### Positionnement

- ❑ L'ionisation dans l'ESI est sélective, notamment à cause des solvants utilisés.
- ❑ La résolution en masse, et la calibration ne sont pas linéaires.
- ❑ La bande passante des multipôles de transfert est réduite à l'approche de ses bornes.

### Contributions

- ❑ Développement de méthodes d'ionisation reproductibles.
- ❑ Développement d'une méthode d'acquisition d'une gamme de masse étendue.

## Chapitre 4

# Méthodes analytiques HRMS

Ce chapitre présente le deuxième objectif de mes travaux de thèse concernant les méthodes de traitement du signal utilisées et développées pour la caractérisation HRMS de l'aérosol organique (cf 2.3). Les outils numériques utilisés ici reposent sur la théorie de l'attribution moléculaire, vue précédemment.

Dans le cadre de mon travail de thèse j'ai dans un premier temps utilisé des outils de traitement du signal développés en collaboration avec l'IPAG. Les spectres obtenus à très haute résolution contiennent énormément d'informations redondantes, dont l'existence de pics isotopiques. Un premier travail, indispensable est donc la réduction de cette quantité d'information à une liste exploitable de formules brutes et d'intensité de pics. Ce travail a été développé dans le cadre d'une collaboration entre l'IPAG et le LPL de l'université d'Arizona et a donné lieu au développement de routines de traitement des spectres (Attributor). Une grande partie de mon travail de thèse a donc été effectuée en utilisant Attributor. La première section de ce chapitre introduit les traitements de données nécessaires à l'obtention d'informations chimiques fiables sur les composés analysés.

Dans un deuxième temps, j'ai développé des méthodes analytiques spécifiques à l'étude et à la caractérisation de l'aérosol organique. Ces routines s'appuient sur l'observation que les espèces présentes dans ce genre d'échantillons peuvent être groupées en familles chimiques [[Koch 07], [Kujawinski 06], [Sleighter 08]], où chaque membre de la famille se différencie des autres ou bien par une addition d'un fragment de chaîne carbonée (-CH<sub>2</sub>-) ou par addition d'une fonction chimique (-NH-, -COOH, -OH, ...). Il est donc

possible de s'appuyer sur l'attribution des pics de masse plus faible pour attribuer les pics de masse plus élevée. Cela permet de capitaliser sur la très bonne détermination de la stoechiométrie des masses les plus faibles (100 – 200 u.m.a.) pour propager l'information aux masses plus élevées et ainsi améliorer la précision effective de mesure. Les routines de calcul proposées au cours de cette thèse sont agrégées à *Attributor*. Les méthodes développées particulièrement pour l'aérosol organique sont détaillées dans la deuxième section de ce chapitre.

## 4.1 Outils de traitement du signal

Des logiciels d'exploitation de données HRMS existent, ils ont été programmés dans différents langages informatiques et sont souvent des applications propriétaires dédiées (exemple : The Molecular Formula Calculator, DECON2LS, ICR2LS, etc.. ). Selon le spectromètre utilisé, les données générées sont souvent dans un format propriétaire. Il faut donc généralement utiliser successivement plusieurs programmes de traitement pour parvenir à l'attribution moléculaire des spectres. Cela implique toutes les étapes suivantes : extraction des données vers un format lisible (type ASCII), traitement du signal (filtrage du bruit de fond, détection des pics spectrométriques), attribution de formule brute, et visualisation des résultats pour l'interprétation chimique.

Pour l'Orbitrap, Thermo-Fischer Scientific a édité le logiciel *Xcalibur* qui permet de lire les fichiers au format propriétaire directement produits par l'Orbitrap. Si *Xcalibur* rend possible l'exploration des spectres de masse, il ne peut pas fonctionner de manière automatique, et n'a pas été conçu pour représenter de manière originale et perspicace les données obtenues dans un spectre.

De plus, si *Xcalibur*, permet l'attribution de formules brutes univoques entre les masses 50 et 150 Da., cela n'est plus possible pour des masses plus élevées, et cela va dépendre de la composition chimique du mélange. Le nombre de possibilités d'attribution pour une seule masse augmente au-delà de 150 Da., et l'utilisateur d'*Xcalibur* doit alors choisir l'attribution qui convient. Du fait de la complexité des spectres obtenus et de la multitude de pics à attribuer, il est nécessaire de faire appel à des méthodes algorithmiques d'attributions automatiques.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai pris le parti de travailler en collabora-

tion avec l'équipe de l'IPAG, afin de prolonger le co-développement d'un logiciel précédemment engagé par F.R. Orthous-Daunay [Orthous-Daunay 11]. L'interprétation des spectres de masse et l'identification des pics spectrométriques s'effectuent au moyen d'un ensemble de routine (Attributor v1.07) développé sous IGOR® (Wavemetrics). Attributor permet de traiter toutes les étapes de l'analyse sous une seule interface, optimisée pour les spectres Orbitrap. Attributor fonctionne pour toutes les matrices, car, développé à l'origine pour l'étude de comètes, il offre la possibilité d'expliquer un spectre de masse quelques que soient les éléments chimiques qui le composent ; c'est un avantage non-négligeable. Une partie de mon travail a été de développer et d'intégrer des modules pour l'analyse des composés majoritaires de la matière organique et des oligomères présents en phase particulaire dans l'atmosphère.

#### 4.1.1 Artéfacts : bruit de fond et interférences

Un spectre de masse comporte de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de pics spectrométriques ; s'il est attendu que la majorité des pics correspond à la caractérisation de l'échantillon, l'interprétation d'un spectre doit être menée avec vigilance car des artéfacts peuvent être présents.

Les artéfacts de mesure représentent certainement l'un des plus gros points faibles de l'Orbitrap, celui-ci souffrant de plusieurs biais de ce type :

- Ionisation : selon le solvant d'injection utilisé, l'ionisation peut parfois être sélective. Elle peut également créer des dimères à partir de molécules uniques, ou créer des ions doublement voire triplement chargés
- Bruit de fond : il est composé d'interférences des systèmes optiques et de mesure, et également de composés polluants.
- Interférences Radio : la configuration géométrique de l'analyseur Orbitrap est telle que celui-ci capte les émissions radio FM. Ces interférences radio apparaissent ensuite sur les spectres de masse, par la formation de larges pics spectrométriques « continus ». De nombreuses tentatives ont été effectuées à l'IPAG et par moi-même afin d'identifier la signature de ces interférences. Or, celles-ci restent difficiles à isoler et à détecter de manière automatique. Elles apparaissent très clairement sur un autre type de représentation spectrale (figure 4.1.2b).

Afin d'obtenir la meilleure précision en masse sur la mesure des pics spectrométriques, le

rapport signal/bruit doit être le plus élevé possible, et au minimum supérieur ou égal à 3. En moyennant quelques centaines ou milliers de spectres (i.e. en augmentant le temps d'acquisition), le rapport signal/bruit augmente considérablement. Cette moyenne est possible grâce à la stabilité temporelle de la calibration de l'Orbitrap, comme le montre la figure 3.1.9. Ainsi les pics correspondant à des ions-moléculaires présents dans le mélange se démarqueront du bruit de fond, et leur précision en masse en sera accrue. Aussi, pour se prémunir de ces biais, il existe plusieurs techniques de sélection des données. Celles-ci sont présentées dans le paragraphe suivant..

### 4.1.2 Réduction des données

La première partie du traitement est intégrée à *Attributor*, il s'agit de réduire les données fournies par l'Orbitrap en normant la donnée en intensité, en retirant le bruit de fond, et en appliquant une détection des pics spectrométriques qui ont une forme Gaussienne ; ces deux dernières étapes ont pour effet de supprimer le bruit de fond. En effet, un spectre brut peut compter jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de pics. Or, seule une partie de ces pics contient de l'information, le reste étant assimilé à du bruit de fond. Par ces procédures de traitement, on obtient ainsi une liste de tous les pics spectrométriques distincts représentés par leur donnée centroïde et leur intensité (figure 4.1.1).

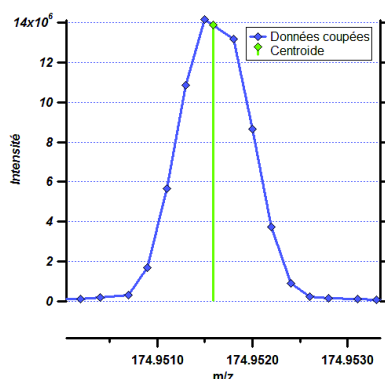


FIGURE 4.1.1: Caractéristiques d'un pic spectrométrique ESI-Orbitrap-FTMS. La valeur du centroïde donne l'intensité et la masse exacte. Extrait de [Orthous-Daunay 11]

Aussi, en comparant les figures 4.1.2a et 4.1.2c, on constate que la quantité de données



a été réduite de plus de 240.000 points à environ 25.000 points, permettant ainsi une analyse plus fluide et plus rapide. Avant de procéder à l'attribution proprement dite, il est souvent nécessaire de faire appel à une visualisation des défauts de masse des ions du mélange pour en déterminer les composants chimiques majeurs. Cette représentation (figure 4.1.3) fait apparaître distinctement les interférences radio dont nous avons parlé plus haut.

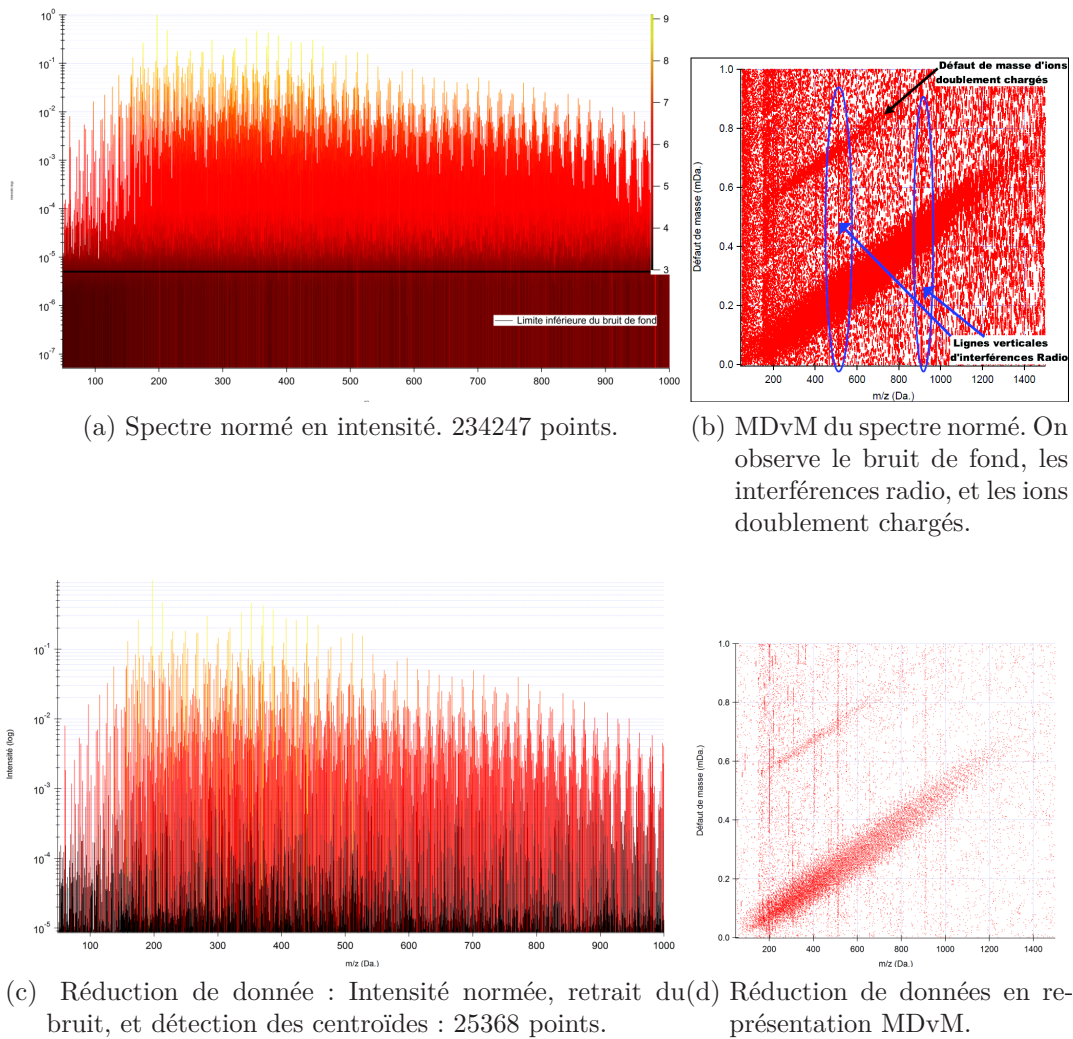


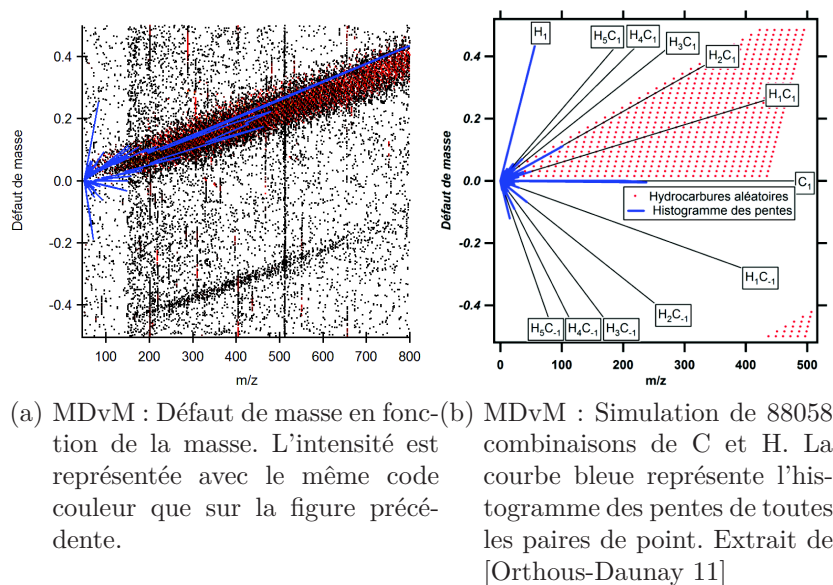
FIGURE 4.1.2: Comparaison visuelle d'un spectre brut et du même spectre après traitement, selon deux types de représentation : intensité en fonction de la masse, et défaut de masse en fonction de la masse.

### 4.1.3 Identification moléculaire : Attributor

#### 4.1.3.1 Diagramme MDvM : Représentation des masses exactes

L'objectif est ensuite de représenter la totalité des masses exactes, mais sous une autre forme que celle de l'intensité en fonction de la masse, car cette multitude de pics ne facilite pas la lecture du spectre. La représentation en MDvM (Mass Defect vs Mass) ne conserve que l'information provenant de la haute-résolution (le défaut de masse) et néglige l'intensité [Orthous-Daunay 11].

L'observation de MDvM (figure 4.1.3) permet une analyse de la composition chimique globale, car l'étude des pentes présentes dans ce graphique amène à identifier les différences de masse les plus représentées dans le mélange. L'histogramme des pentes (figure 4.1.3b) représente les différences de masse les plus redondantes, la pente correspond au défaut de masse de la différence de masse, le module est proportionnel à la fréquence d'apparition de cette différence dans le spectre.



très grand nombre de pentes conduit à des combinaisons équivalentes à des pentes C, CH<sub>2</sub>, C<sub>-1</sub>H<sub>2</sub> et H plus fréquentes que celles aboutissant à des combinaisons correspondant à des groupements chimiques tels que CH<sub>3</sub> ou CH<sub>4</sub>.

Si l'étude du diagramme MDvM ne permet pas une caractérisation fine du mélange, elle est cependant très utile pour établir des comparaisons entre spectres de masse, et déterminer les différences de masse les plus répétitives du mélange, permettant ainsi une attribution plus rapide et plus fine.

#### 4.1.3.2 Attribution moléculaire

L'attribution moléculaire se fait tout d'abord par un crible qui simule toutes les combinaisons linéaires possibles à partir des éléments ou groupes d'éléments choisis. En effet au lieu de choisir simplement des éléments tels C, H, O ou N comme variables pour résoudre l'équation diophantienne, on fait appel à des groupements d'atomes avec une masse plus élevée pour limiter le temps de calcul. Le choix de ces groupements d'atomes se fait selon deux critères, premièrement en attribuant les pentes du MDvM correspondant à des différences de masse redondantes, ensuite, en sélectionnant des groupements tels que l'on pourra exprimer toutes les molécules potentiellement présentes dans le mélange.

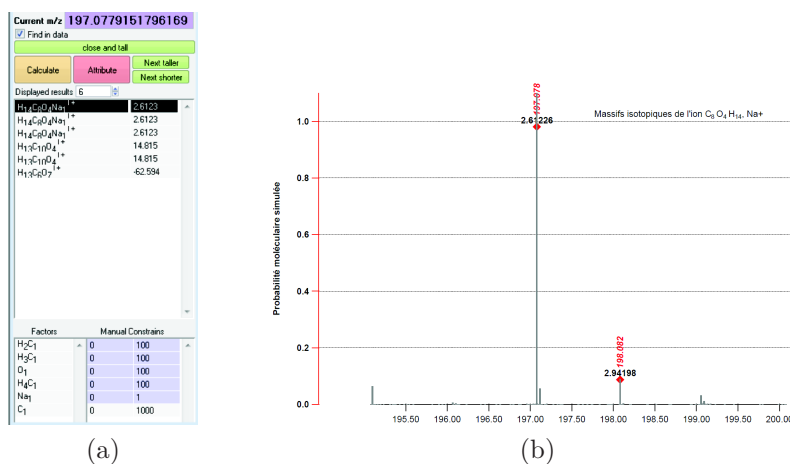


FIGURE 4.1.4: Panel d'attribution moléculaire d'Attributor. Pour déterminer la formule brute de l'ion moléculaire à 197.0779 Da., l'algorithme prend en compte tous les différents facteurs, et donne 3 propositions différentes. La solution la plus proche, avec une erreur d'attribution de 2.61 ppm, est (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>14</sub>,Na<sup>+</sup>).

La figure 4.1.4 donne un exemple pour l'attribution de molécules organiques en C, H, O, on utilise les groupements suivants : C, O, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, (et Na en mode ESI (+)). Ainsi, lorsqu'Attributor a généré toutes les combinaisons possibles de groupement dont la somme est proche de la masse exacte mesurée, il effectue un tri pour retenir la proposition qui possède l'erreur d'attribution la plus faible, et qui également répond à une correspondance entre massifs isotopiques simulés et ceux observés.

Le déroulement de l'attribution ainsi que toutes les possibilités offertes par Attributor sont présentés sur la figure 4.1.5. Pour mieux comprendre le fonctionnement du traitement global des spectres HRMS, les différents modules et processus de traitement d'Attributor sont présentés sur la figure. On distingue les fonctions pré-existantes et les modules que j'ai développés pour étudier les composés organiques de l'aérosol.

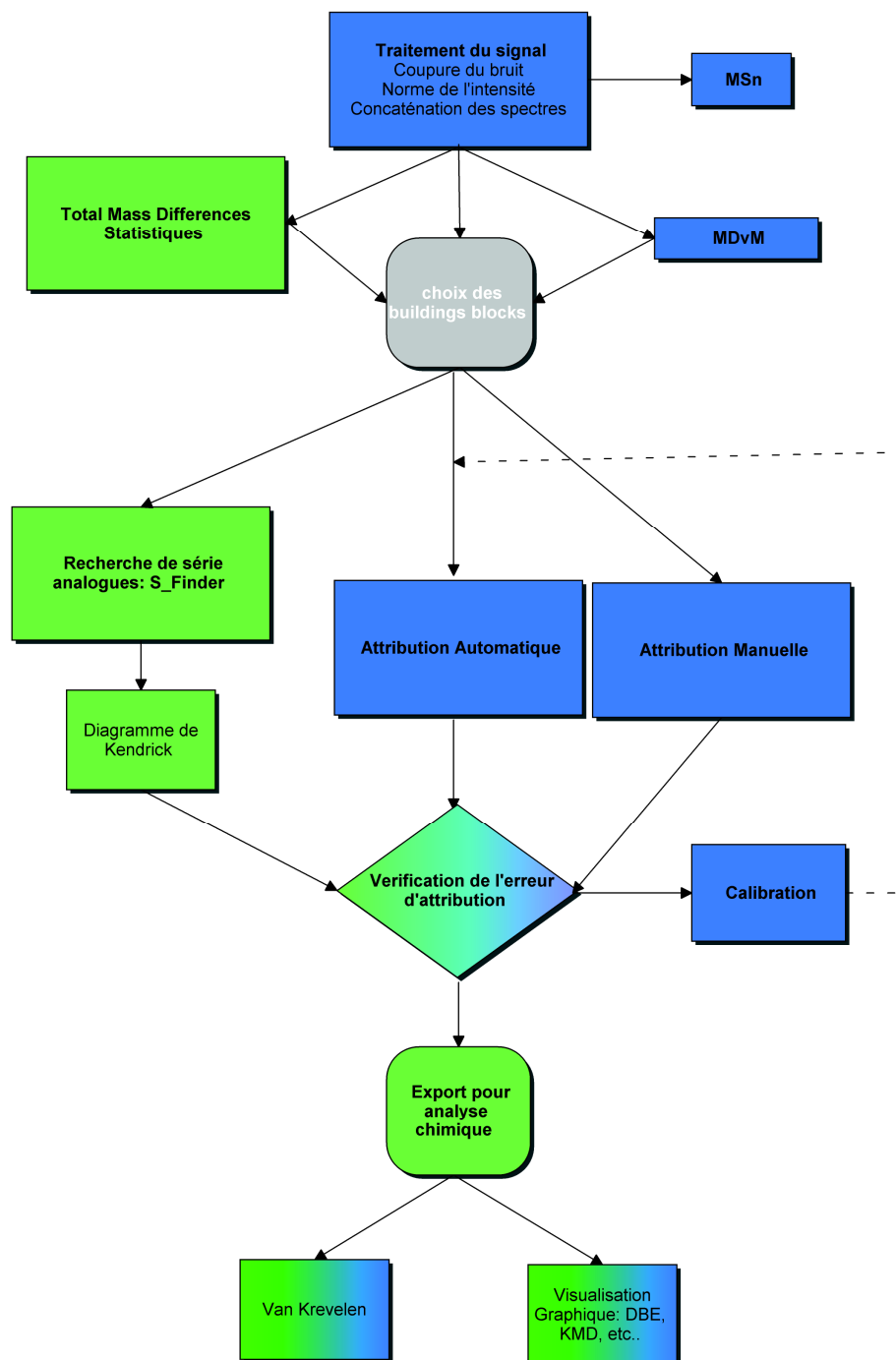


FIGURE 4.1.5: Flowchart des modules d'Attributor. En bleu les modules d'Attributor, en vert les fonctions agrégées à Attributor pour la caractérisation de l'aérosol organique.

## 4.2 Développements analytiques pour l'aérosol organique.

### 4.2.1 Détection de séries d'analogues et représentation de Kendrick.

L'attribution moléculaire telle que présentée ici ne permet pas d'attribuer des formules brutes univoques au delà de 400 m/z, car la résolution massique n'est plus suffisante. Aussi, il est nécessaire de déterminer une méthode qui propage la résolution massique obtenue en basses masses vers les masses plus élevées.

Il y a en effet dans la matière organique des éléments répétitifs, des oligomères, par exemple, composent une partie de la matière organique atmosphérique [Altieri 09, El Haddad 13, Altieri 07, Heaton 07, Hall 11, Liggio 13]. Sur un spectre de masse, on retrouve ces éléments par le calcul des différences de masse entre les pics spectrométriques (figure 4.2.1), d'une part grâce au calcul du MDvM et d'autre part au moyen d'un algorithme statistique nommé TMDS (Total Mass Differences Statistics), développé par [Kunenkov 09] et que j'ai donc ajouté à *Attributor*.

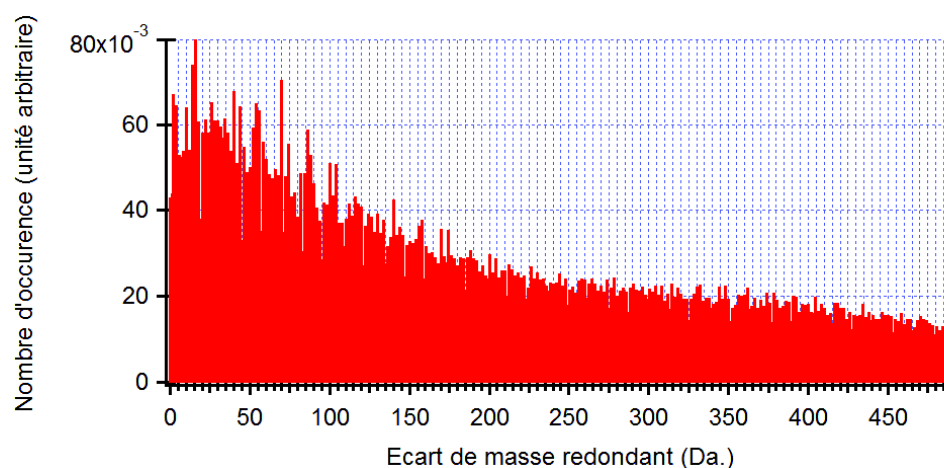


FIGURE 4.2.1: Les 3 différences de masse les plus redondantes sont : 15.994 ; 14.015 et 70.041. Les deux premiers correspondent à la masse de l'oxygène et de CH<sub>2</sub>. 70.041 correspond à la masse du groupement C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O.

On utilise ces différences de masse redondantes pour identifier de manière univoque la

formule brute des pics spectrométriques au-delà de 400 m/z, au moyen du diagramme de Kendrick, et d'un algorithme dit « Crible d'Eratosthène ». Le crible d'Eratosthène est un procédé qui permet de trouver tous les nombres premiers inférieurs à un certain entier naturel donné N. En suivant cet algorithme, j'ai programmé dans Attributor un module nommé « Serial Finder » qui recherche les séries d'homologues existantes selon un motif de répétition (ou différence de masse). Pour vérifier l'attribution faite par « Serial Finder », on fait ensuite appel au défaut de masse de Kendrick.

La représentation de Kendrick a, au départ, été mise en évidence par des groupes de recherche utilisant la HRMS sur les hydrocarbures pétroliers [Hughey 01, Hughey 02][Klein 06, Marshall 08]. Les produits pétroliers sont des substances qui contiennent des composés dont la formule brute ne va différer que d'un nombre entier de groupements  $CH_2$ . Ainsi, cette représentation permet de répertorier et classer les composés en séries d'homologues. La masse de Kendrick se calcule selon la formule suivante :

$$KendrickMass = MasseMesurée * \frac{NM(CH_2)}{M(CH_2)} = MasseMesurée * \frac{14}{14.01565}, \text{ où NM}$$

correspond à la masse nominale du groupement, et M sa masse exacte.

Ainsi, dans une série d'homologues (composés dont les masse ne diffèrent que d'un nombre entier de  $CH_2$ ), le défaut de masse de Kendrick ( $KMD^{CH_2}$ ) sera constant.

$$KMD = (MasseNominaledeKendrick - MasseExactedeKendrick)$$

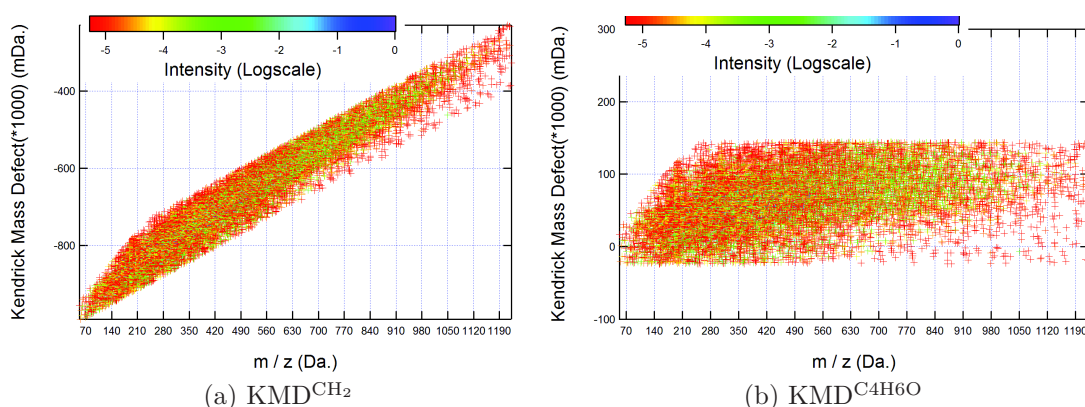


FIGURE 4.2.2: Représentation du même spectre selon deux défaut de masse de Kendrick distincts :  $CH_2$  (a) et  $C_4H_6O$  (b)

On peut aussi calculer des défauts de masse de Kendrick pour d'autres groupements que  $\text{KMD}^{\text{CH}_2}$  pour identifier la signature de séries d'homologues autres que  $\text{CH}_2$ , du type  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$ . Le diagramme de Kendrick permet de mettre en évidence les séries d'homologues en  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$ , par leur affichage en représentation  $\text{KMD}^{\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o}$  en fonction de la masse (figure 4.2.2). La vérification des  $\text{KMD}^{\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o}$  de chacun des éléments de la série se fait par un test statistique.

Cependant, il existe des groupements pour lesquels le facteur de Kendrick  $\frac{NM(\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o)}{M(\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o)}$  est identique, ou trop proche, ne permettant pas de déterminer une appartenance univoque à l'une ou l'autre des séries. C'est donc pour cela que Serial Finder intègre une double vérification, tout d'abord par recherche des pics équidistants d'une même différence de masse, puis, l'appartenance ou non à une série d'homologues est conditionnée par la valeur du  $\text{KMD}^{\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o}$ . L'erreur relative sur le calcul du KMD étant trop importante, on utilise le test statistique de Student pour s'assurer avec un niveau de confiance de 99.9% que les éléments d'une même série ont un KMD correct (figure 4.2.3).

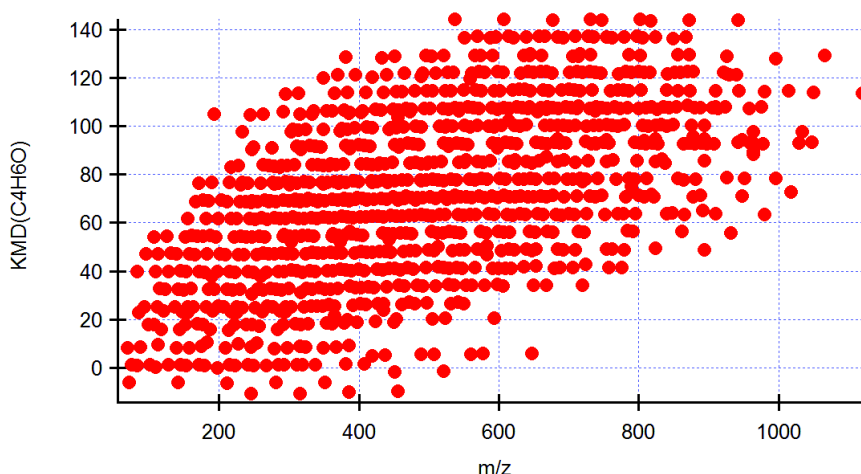


FIGURE 4.2.3: Représentation  $\text{KMD}^{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}}$  des Séries d'homologues en  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  dont le nombre de membre est supérieur à 4. L'écart qui sépare chaque élément d'une même série est de 70.0419 Da.. tous les éléments d'une même série ont un KMD identique. Les éléments attribués (<400 Da.) permettent donc de connaître la formule brute de tous les éléments de la série par ajout de groupement  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  (70.0419 Da.).

Ce module peut s'appliquer soit à une liste de pics spectrométriques, soit à une liste de pics attribués. En général, on recherche d'abord les séries d'homologues dans les



attributions effectuées sur la gamme de masse basse 50-400 Da., puis on prolonge ces débuts de séries en appliquant la détection sur la partie non-attribuée et haute du spectre : 150 - 1500 Da.. On peut identifier ainsi jusqu'à 70% de l'intensité du signal restant.

La méthode analytique présentée a été testée sur des standards d'acides fulviques : SRFA (Suwanee River Fulvic Acid). L'étude de ces standards par HRMS Orbitrap, a permis de retrouver des formules brutes précédemment publiées [Stenson 03].

## 4.2.2 Visualisation et métriques pour l'aérosol organique

L'attribution des formules brutes permet d'obtenir une caractérisation détaillée des composés. En effet, grâce à la connaissance de leur composition élémentaire, on peut calculer différents rapports ou valeurs qui souvent servent de classification des molécules.

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons souvent des graphiques de type Van Krevelen, parfois modifié. Ces graphiques représentent les rapport H/C en fonction de O/C (ou N/C), et le suivi de l'évolution de ces rapports correspond à des transformations chimiques intrinsèques (oxydation, réduction, etc. voir figure 5.2.3). Le diagramme de Van Krevelen permet également de découper des zones pour créer des appartenances à des familles distinctes de composés.

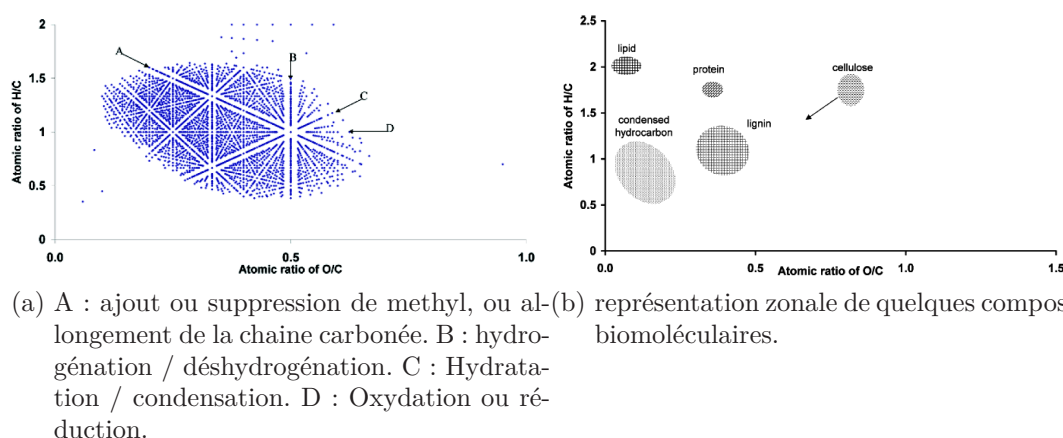


FIGURE 4.2.4: Diagramme de Van Krevelen : H/C en fonction de O/C. Extraits de [Kim 03]

Le DBE, pour « Double Bond Equivalent », représente le nombre d'insaturations ou de cycles contenus dans une molécule. DBE se calcule à partir de la composition élémentaire  $DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$ , et parfois est représenté en fonction du nombre de carbone [Rincón 12]. De même, le degré d'oxydation du carbone, récemment introduit par [Kroll 11], est présenté comme une nouvelle métrique qui prend en compte à la fois le degré d'oxydation du carbone et le nombre d'atomes de carbone. On peut ainsi suivre l'évolution de composés selon trois axes principaux : oligomérisation, fonctionnalisation et fragmentation (figure 4.2.5).

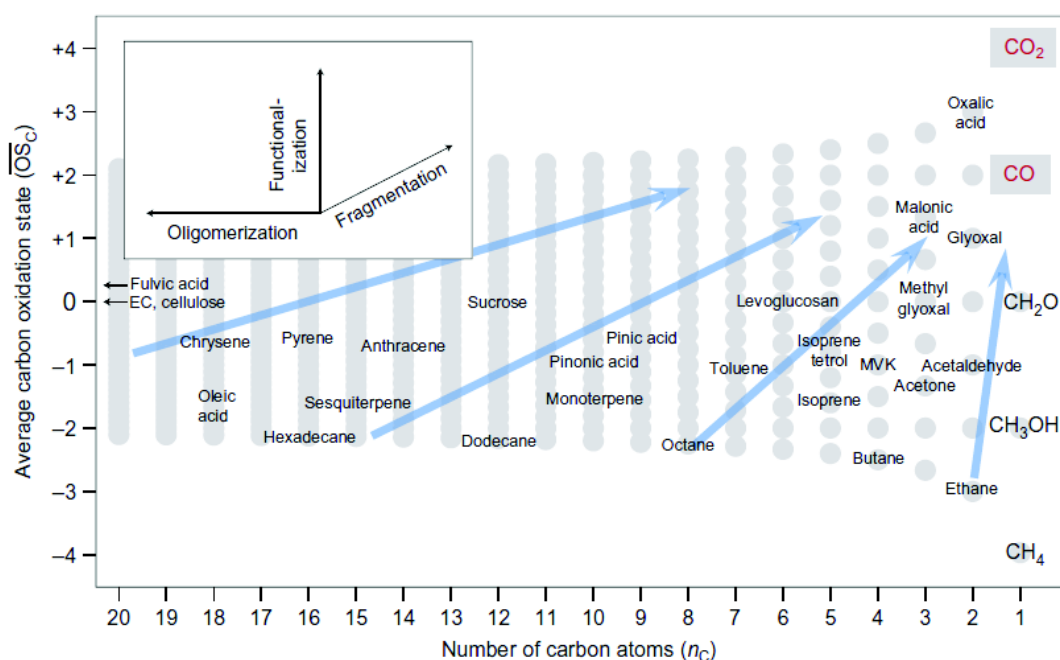


FIGURE 4.2.5: Degré moyen d'oxydation du carbone. Extrait de [Kroll 11].

## 4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, différentes méthodologies analytiques, développées au cours de ma thèse, ont été présentées. Les techniques de traitement du signal permettent d'isoler les

informations majeures contenues dans un spectre de masse, et d'attribuer des formules brutes univoques à une grande fraction de ce signal. Les méthodes de visualisation des résultats apportent une confirmation des attributions menées (diagramme de Kendrick), aident à l'interprétation chimique des spectres de masse à très haute résolution Orbitrap, et apportent de nouvelles métriques pour l'aérosol organique.

L'Orbitrap est donc un instrument pertinent pour l'étude des aérosols car sa fenêtre spectrale correspond à la masse moyenne des HULIS (200-500 Da. [Kiss 03]), et à celle des aérosols ambiants solubles [Rincón 12]. Ces différentes méthodologies sont appliquées à l'étude de réaction de photooxydation en phase aqueuse en milieu contrôlé (Chapitre 5), et à la caractérisation de l'aérosol ambiant lors de deux campagnes de prélèvement effectuées à Grenoble (Chapitre 6).

## Points clés

### Positionnement

- ❑ Attributor est un outil de choix pour l'étude des spectres HRMS-Orbitrap
- ❑ La haute-résolution massique de l'Orbitrap est inversement proportionnelle à  $m/z$ , donc il existe des composés pour lesquels la précision est insuffisante pour résoudre l'équation diophantienne.
- ❑ L'identification des composés à haut poids moléculaire peut se faire au moyen de séries d'homologues.

### Contributions

- ❑ Module de détection et d'assignement de familles d'homologues
- ❑ Module d'attribution des composés à haut-poids moléculaire (>400 Da.)
- ❑ Module de visualisation des résultats en Kendrick, Van Krevelen, etc., pour l'interprétation chimique des spectres HRMS.

# **HRMS pour l'identification de composés de l'aérosol : Applications**



## Chapitre 5

# Photooxydation d'isoprénoïdes en phase aqueuse

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'AOS est largement biogénique, mais les mécanismes de production sont relativement méconnus. Il semble que des mécanismes en phase aqueuse puissent contribuer à cette production, mais ils restent encore à expliciter. C'est dans cette optique que nous avons étudié la photooxydation en phase aqueuse de deux composés isoprénoïdes biogéniques. Ces investigations sont l'objet de ce chapitre.

L'isoprène est produit par une grande variété d'espèces végétales, il est le COV le plus largement émis au niveau mondial (440-660 Tg/an) [Carlton 09]. Ces émissions représentent jusqu'à 50 % des COV globaux [Guenther 06]. L'isoprène est très réactif du fait de sa double liaison (figure 5.0.1) et est rapidement oxydé dans l'atmosphère par  $OH$ ,  $O_3$ ,  $NO_3$ . Les AOS issus de l'isoprène contribuent de manière importante à la production globale d'AOS biogéniques, estimée entre 8 et 40 Tg/an ([Chen 08] et références incluses).

La réactivité en phase aqueuse et la capacité de quelques dérivés d'isoprène à former des AOS ont déjà été étudiées (methylglyoxal [Tan 12, Tan 10, Altieri 07], glycoaldehyde [Perri 09][Ortiz-Montalvo 12], acide pyruvique [Guzmán 06], etc.). Ces dérivés de l'isoprène sont plus susceptibles d'entrer dans la phase aqueuse car plus solubles que l'isoprène.

La Méthacroléine (methylpropenal, MACR) et la Méthyl-vinyl-cétone (butenone, MVK) (figure 5.0.1) sont deux isomères de position issus principalement de l'oxydation de l'iso-

prène dans la troposphère ; ce sont donc des isoprénoïdes [Kroll 06]. Dans l'atmosphère, MACR et MVK sont les principaux produits d'oxydation primaire de l'isoprène, et à eux deux ils représentent plus de 50 % de la conversion de ce COV [Atkinson 03]. En plus de cette production secondaire par oxydation de l'isoprène, MACR et MVK sont également émis directement par des sources anthropiques (véhiculaires par exemple) [Biesenthal 97]. Ainsi, [Chen 08] évaluent à plus de 320 Tg/an la quantité de MACR et de MVK émise dans l'atmosphère, avec un temps de vie dans la troposphère de 6 à 10 heures [Gierczak 97].

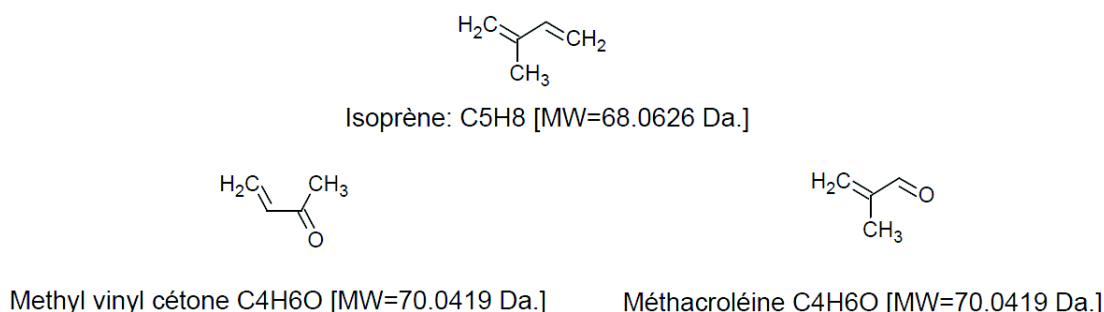


FIGURE 5.0.1: Structure chimique, formule brute et poids molaire exact (MW) de l'isoprène, de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone. MACR et MVK sont des isomères de position.

C'est dans le cadre d'une collaboration avec le groupe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique du Laboratoire Chimie Environnement (LCE-IRA, Marseille) que j'ai contribué à l'étude de la réactivité en phase aqueuse de ces deux isomères. [El Haddad 09a, Liu 09, Michaud 09, Liu 12a, Zhang 10] ont déjà étudié la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse avec le radical OH. Lors de ces études, les analyses en spectrométrie de masse montrent qu'en plus des principaux produits d'oxydation primaire, apparaissaient des pics à des masses plus élevées, suspectés d'être produits par des réactions d'oligomérisation / condensations. Les produits restent méconnus et représentent une part importante du bilan carbone. La mesure à basse résolution n'a pas permis de discuter dans le détail quels monomères étaient impliqués dans ces réactions d'accrétion. Ces expériences de photooxydation en milieu contrôlé permettent donc de tester l'apport de la HRMS pour l'étude de ces mécanismes.



## 5.1 Cadre d'étude des processus en phase aqueuse

### 5.1.1 Radicaux HO° troposphériques

Les réactions photochimiques, induites par le rayonnement solaire, jouent un rôle central en chimie atmosphérique : elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse.

Le radical HO° est un oxydant fort de l'atmosphère, il réagit rapidement avec la plupart des espèces réduites, en particulier les composés portant des atomes H (conversion  $OH \rightarrow H_2O$ ). Le temps de vie de HO° est bref, de l'ordre de la microseconde en phase gaz. Les concentrations de OH présentent donc une forte variabilité spatiale et temporelle [Jacob 00]. La concentration moyenne (annuelle, saisonnière ou journalière) de HO° gaz dans la troposphère est estimée à  $5.10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$  [Ervens 10]. Cette concentration est suffisante pour permettre l'oxydation de la plupart des espèces dans la troposphère. Le radical OH° joue ainsi le rôle de détergeant de l'atmosphère.

Les sources de HO° en phase aqueuse sont diverses : transfert depuis la phase gazeuse, photolyse de  $H_2O_2$ , photolyse des nitrates, des nitrites et de l'acide nitreux, et chimie de l'ozone en phase aqueuse [Liu 12b]. D'après les modèles, la concentration des radicaux HO° dans la phase aqueuse varie entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12} M$ , dans le nuage et l'aérosol humide respectivement [Ervens 11]. Malgré cette faible concentration, HO° représente l'espèce radicalaire la plus importante pour la réactivité de la phase aqueuse atmosphérique [Jacob 86, Monod 00].

### 5.1.2 Aérosol déliquescent et gouttelette d'eau du nuage

La caractérisation chimique des AOS montre la présence de composés organiques oxygénés et solubles dans l'eau, tels que des espèces carbonyles, acides, esters, alcools ainsi que des polymères ou des oligomères ([Hallquist 09] et références incluses). L'oxydation atmosphérique de ces particules organiques modifie les propriétés physico-chimique des aérosols par un processus appelé vieillissement. Les études récentes sur le vieillissement de l'aérosol organique se concentrent sur les réactions hétérogènes, condensation, volatilisation, ainsi que sur les changements d'hygroscopicité, de taux d'oxydation (rapport O/C) et de densité ([Liu 12a] et références incluses).

Une fraction des nombreux composés organiques se trouvant dans les gouttelettes d'eau atmosphériques provient de la phase gaz et de la dissolution dans l'eau de la matière organique initialement présente dans le noyau de condensation. Les nuages apparaissent et disparaissent continuellement par des cycles d'évapo-condensation. Les composés organiques sont donc en équilibre constant entre les phases gaz, aqueuse, et particulaire. Du fait des liaisons hydrogènes dans l'eau, l'activité des molécules d'eau est différente en phase aqueuse par rapport à la phase gaz. Ainsi, la réactivité des composés organiques peut largement différer en phase aqueuse par rapport à la phase gaz [Altieri 08, Liu 09].

Les phases aqueuses des gouttelettes de nuage et des aérosols déliquescents (particules hydratées) diffèrent significativement en terme de paramètres physiques. Ce sont ces grandeurs qui impactent les constantes de réaction des processus multiphasiques ou hétérogènes. Le diamètre des gouttelettes est largement supérieur à celui des aérosols déliquescents (figure 5.1.1).

Parameter	Cloud droplets	Aqueous particles
Liquid water content LWC [ $\text{g m}^{-3}$ ]	$\sim 0.1 - 1$	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Diameter D [ $\mu\text{m}$ ]	$\sim 1 - 50$	$\sim 0.01 - 1$
Surface area of a particle (droplet) $A = \pi D^2$ [ $\text{cm}^2$ ]	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-10}$
Number concentration N [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\sim 10 - 100$	100–10 000
Surface/Volume of a particle (droplet) $A / (\pi/6 D^3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\sim 10^4$	$\sim 10^9$
Surface/Volume of an aerosol particle population $A / (\pi/6 D^3) \cdot N$ [ $\text{cm}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ]	$\sim 10^5 - 10^6$	$\sim 10^{11} - 10^{13}$
Lifetime	$\sim \text{min}$	$\sim \text{days}$

FIGURE 5.1.1: Résumé des paramètres caractéristiques de la phase aqueuse pour des gouttelettes de nuage et des aérosols hydratés en conditions sous-saturées ( $\text{RH} < 100\%$ , RH : Relative Humidity). Extrait de [Ervens 10].

De ce fait, le contenu en eau liquide (LWC) des gouttelettes est jusqu'à cinq ordres de grandeur plus grand que pour les aérosols hydratés. Le rapport surface/volume est largement supérieur pour les aérosols hydratés. Ainsi, la concentration de composés

solubles dans l'eau sera de l'ordre la mole/L (M) pour les aérosols déliquescent, et de la micromole/L ( $\mu\text{M}$ ) pour les gouttelettes du nuage [Ervens 10].

Les concentrations totales de carbone organique soluble dans l'eau (WSOC) sont de 0.01-1 $\mu\text{M}$  dans les gouttes de pluie, de 1-100 $\mu\text{M}$  dans les gouttelettes du nuage, de 1-100mM dans les gouttelettes de brouillard, et de 1-10M dans les aérosols hydratés. On estime entre 2 et 20% la proportion de composés insaturés parmi la concentration totale organique ([Renard 13] et références incluses). Ainsi, on peut évaluer la concentration de composés insaturés à 0.0002-0.2 $\mu\text{M}$  dans les gouttes de pluie, 0.02-20 $\mu\text{M}$  dans les gouttelettes de nuage, 0.02-20mM dans les gouttelettes de brouillard et 0.02-2M dans les aérosols humides. Ces estimations sont à la base de nos choix de concentrations dans les études de réactivité en phase aqueuse (cf. section 5.2 et 5.3).

### 5.1.3 Réactivité de la MACR et de la MVK

Pour étudier la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse en présence de radicaux  $\text{OH}^\circ$ , on utilise un photoréacteur (figure 5.1.2) pour simuler les réactions au sein de la phase aqueuse atmosphérique (gouttelettes d'eau du nuage, aérosol humide, aérosol déliquescent), selon la concentration des composés organiques dans le réacteur.

Cet appareillage est composé d'un système d'irradiation qui contient une lampe à arc de Xénon de 1000 W, et un réacteur thermostaté, de 450  $\text{cm}^3$  en pyrex. Le réacteur est couvert pour permettre d'isoler le mélange réactionnel [Monod 00, Monod 05]. Un filtre en verre est placé sur le trajet de la lumière émise par la lampe pour supprimer les radiations UV inférieures à 300 nm. Des solutions d'eau ultra-pure homogénéisées en continu seront utilisées, avec un contrôle continu de la température. Les radicaux  $\text{OH}^\circ$  sont formés par photolyse du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Avant l'introduction du composé concerné (MACR ou MVK), le photoréacteur est rempli de 450 mL d'eau ultra-pure, et d'une quantité prédéterminée d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . La photolyse des molécules d' $\text{H}_2\text{O}_2$  par les photons émis par la lampe Xénon produit des radicaux  $\text{OH}^\circ$  dont la concentration peut être évaluée par un calcul cinétique [Renard 13, Liu 12b]. Des prélèvements sont régulièrement effectués pour analyse, l' $\text{O}_2$  dissous ainsi que le pH de la solution sont mesurés en temps-réel.

D'une part, les études antérieures menées par [Liu 09, Zhang 10] ont permis d'établir une liste des composés d'oxydation primaire de la MVK et de la MACR par  $\text{OH}^\circ$ , à partir

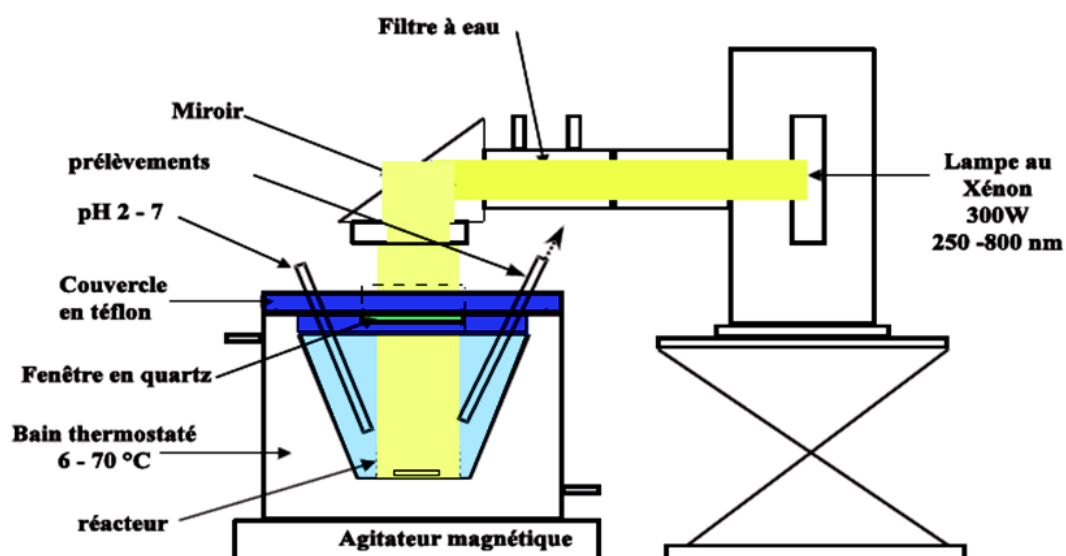


FIGURE 5.1.2: Schéma du photoréacteur développé au LCE par Anne Monod.

Isoprénoïde	MVK	MACR
concentrations initiales (M)	$[MVK]=2.10^{-2}$ ; $[H_2O_2]=1$	$[MACR]=5.10^{-3}$ ; $[H_2O_2]=0.4$
références	[Liu 12b, Liu 12c]	[Liu 09, El Haddad 09a]
formate /acide formique	$22.5 \pm 4.1$	$32 \pm 6.4$
acétate / acide acétique	$122.9 \pm 24.6$	$9.1 \pm 4.4$
glyoxal	$7.2 \pm 0.7$	non mesuré
acide acrylique	$1.7 \pm 0.5$	non mesuré
formaldehyde	<LD	$12 \pm 1.7$
methylglyoxal	<LD	$9.1 \pm 1.7$
pyruvate/acide pyruvique	<LD	produit secondaire
acide malonique	non mesuré	non mesuré
oxalate/acide oxalique	produit secondaire	produit secondaire
methacrylate/ ac. methacrylique	non mesuré	$0.7 \pm 0.4$ (et secondaire)
hydroxyacétone	non mesuré	$15.0 \pm 6.2$
rendement de carbone total (%)	<b><math>72 \pm 14</math></b>	<b><math>69 \pm 16</math></b>

TABLE 5.1: Rendement molaire (en %) des produits d'oxydation primaire de la MVK et de la MACR, lors de la photooxydation en phase aqueuse, à pH libre.

des produits individuels formés (tableau 5.1). Les produits formés sont différents selon le précurseur, et les bilans en carbone total, évalués entre 53 et 85% pour ces expériences, indiquent que d'autres produits sont également formés mais non identifiés. L'hypothèse proposée est que ce manque de carbone correspond à la formation primaire de composés à haut poids moléculaire (HWMC). Seule la fraction de ces composés comprise entre 100 et 400 Da. avait alors été observée, lors de mesures par un spectromètre de masse à triple quadripôle avec une résolution unitaire en masse. Les études en spectrométrie de masse à basse résolution Orbitrap montrent la formation d'oligomères à haut poids moléculaire à partir de la photooxydation de la MVK et de la MACR.

Ces composés de haut poids moléculaire apparaissent simultanément dans toute la gamme de masse supérieure à 400 Da.. Ceci est indicateur d'un mécanisme radicalaire rapide, plutôt que de réactions d'accrétion. L'observation visuelle des spectres obtenus montrent toutefois des différences de motifs selon l'isomère (figure 5.1.3).

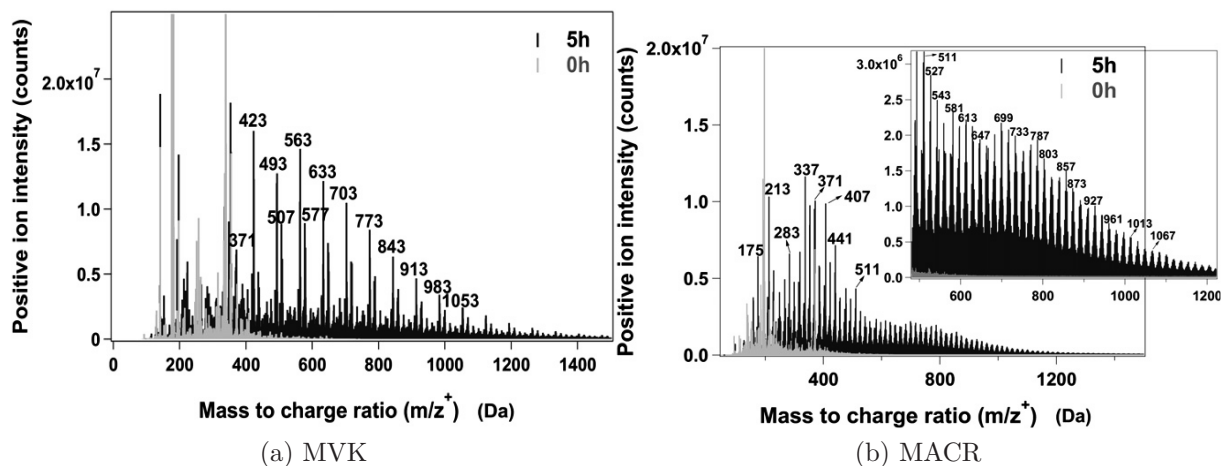


FIGURE 5.1.3: Spectres de masse ITMS de 50 à 1400 Da. lors de la photooxydation de la MACR et MVK par OH. Extrait de [Liu 12c]

En effet, MACR et MVK sont tous les deux des carbonyles conjugués insaturés, cependant leur structure et donc leurs mécanismes d'oxydation sont différents :

- MACR est un aldéhyde avec une double liaison C=C sur le carbone adjacent au carbonyle. OH° peut donc réagir par addition sur la double liaison C=C ou par abstraction de l'hydrogène porté par le carbonyle.
- MVK est une cétone avec une double liaison sur le carbone adjacent au carbonyle.

Comme pour MACR,  $\text{OH}^\circ$  peut réagir par addition sur la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . En l'absence d'hydrogène sur le carbonyle (MVK est une cétone),  $\text{OH}^\circ$  ne peut réagir par abstraction.

Du fait de cette différence fonctionnelle, la constante d'oxydation par OH de la MACR dans l'eau, est supérieure à celle de la MVK :  $k_{\text{OH},25^\circ\text{C}}(\text{MACR}) = 1.0 * 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} > k_{\text{OH},25^\circ\text{C}}(\text{MVK}) = 7 * 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Cette différence a pour conséquence que les mécanismes d'oligomérisation radicalaire peuvent être distincts et conduire à deux systèmes oligomériques également très différents [Liu 12c].

Pour la MACR, [El Haddad 09a, Michaud 09] montrent que ces composés oligomères forment des AOS. Afin de simuler les processus d'évaporation de la gouttelette, les échantillons d'oligomères ont été nébulisés puis séchés, et la distribution en taille de l'aérosol généré a été mesurée par SMPS. Ceci permet en outre d'évaluer le rendement de production d'AOS, compris entre 1.6 et 11.7 % pour la MACR (figure 5.1.4).

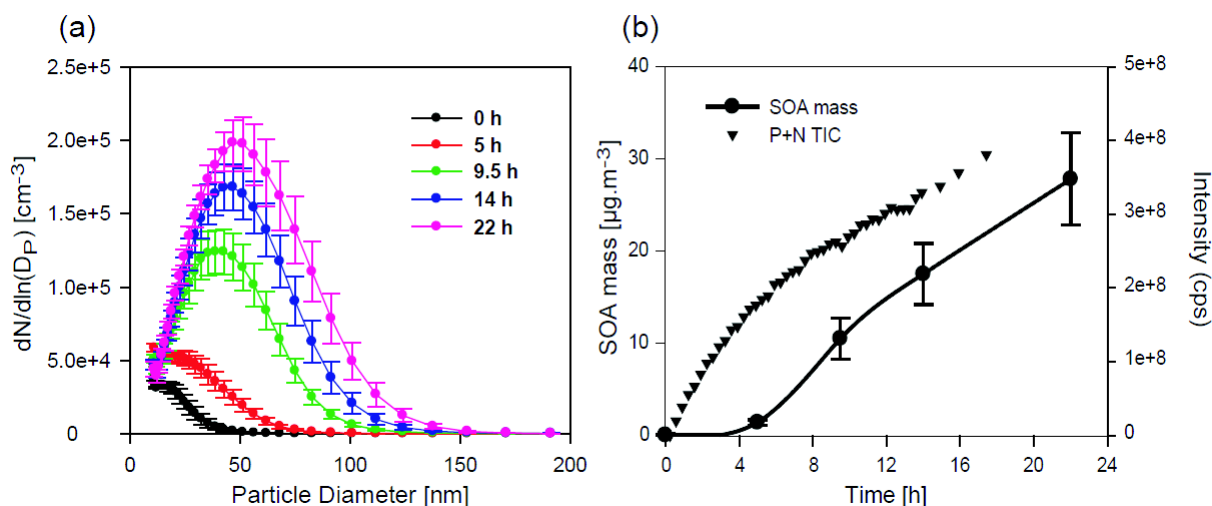


FIGURE 5.1.4: AOS générés par nébulisation des produits d'oxydation de MACR par OH en phase aqueuse : a) Évolution de la distribution en taille des AOS générés en fonction du temps de réaction. b) Évolution de la masse d'AOS comparée à la somme des courants totaux ioniques de spectrométrie de masse en mode positif et négatif (P+N TIC) des échantillons aqueux en fonction du temps de réaction. La masse totale d'AOS est calculée par des données SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Extrait de [El Haddad 09a].

Une expérience équivalente a été menée avec la MVK, les résultats de ces deux expé-

riences ont fait l'objet d'une publication : [Liu 12c], jointe en annexe de ce manuscrit. Nos premières expériences établissent que le rendement en AOS dépend de la consommation du précurseur et donc de l'avancement de la réaction et que celle-ci est très probablement une réaction radicalaire. A même concentration, ils sont estimés entre 3.9 et 9.9% pour la MVK.

Après ces premières études, nous avons donc utilisé, entre autres, une technique de spectrométrie HRMS-Orbitrap afin de proposer un mécanisme radicalaire de formation d'oligomères plus détaillé. Nous avons donc reproduit les expériences de photooxydation pour la MVK et la MACR à deux concentrations différentes : 5mM (diluée) et 20 mM (concentrée) soit des concentrations en carbone total de 240 et 960 mgC/l. Ces concentrations sont représentatives de la concentration totale de composés organiques insaturés dans les gouttelettes de brouillard ou dans l'aérosol déliquescent, respectivement.

Une seule différence est introduite par rapport aux expériences de [Liu 09, Liu 12c, Monod 05], la lampe Xénon de 300W est remplacée par une lampe de 1000W afin d'accélérer les cinétiques (de 22h à 3h). L'irradiation résultante est ainsi comparable au spectre de lumière solaire reçue au niveau de la mer, mais avec une intensité environ deux fois supérieure. Avec cette lampe de 1000W, la constante de photolyse de  $H_2O_2$  est augmentée d'un ordre de grandeur. La concentration en radicaux OH est donc supérieure. Cela entraîne une dégradation de MVK et de MACR plus rapide et réduit donc les éventuels artéfacts dus à la présence d' $H_2O_2$ . De ce fait, la vitesse de réaction est augmentée, cela permet de reproduire en quelques heures des expériences qui prennent jusqu'à vingt heures avec une lampe 300W.

En plus des analyses HRMS effectuées par Orbitrap, mon travail de thèse m'a amené à caractériser ces échantillons par des extractions d'HULIS par HPLC-UV et leur mesure en carbone totale par TOC (Total Organic Carbon). Les techniques d'HPLC-fluo avec dérivation DNSAOA pour la mesure de la concentration de la MACR et d'HPLC-MS pour la mesure des acides sont effectuées au LGGE. Concernant les expériences sur la MVK, l'échantillonnage et l'analyse UPLC-Synapt haute-résolution sont effectués au LCE-IRA par Pascal Renard. L'analyse RMN des produits a été fournie par l'équipe de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Pour la MACR, l'échantillonnage est également effectué au LCE-IRA, la caractérisation par RMN est faite au Département de Chimie Moléculaire (DCM), à Grenoble.

### 5.1.4 Spectrométrie de masse à très haute résolution

Les expériences nommées « Diluée » ( $MACR/H_2O_2$  :  $5mM/1mM$ ) et « Concentrée » ( $MACR/H_2O_2$  :  $20mM/400mM$ ), et ( $MVK/H_2O_2$  :  $5mM/1mM$ ) ( $MVK/H_2O_2$  :  $20mM/400mM$ ) ont été renouvelées une dizaine de fois afin de pouvoir fournir les volumes d'échantillons nécessaires aux différentes techniques analytiques. Des prélèvements sont effectués régulièrement pour des temps allant jusqu'à 90 minutes pour la MVK, et 300 minutes pour la MACR (tableau 5.2). Pour ne pas modifier la cinétique réactionnelle, le total des prélèvements sur une même expérience ne dépasse pas 25 % du volume total du mélange (450 mL) contenu dans le photoréacteur. Enfin, afin de s'assurer de la répétabilité des expériences, des prélèvements de contrôle sont toutefois effectués sur l'ensemble des expériences et comparés avec nos quatre expériences de référence en HRMS.

	MACR		MVK	
Concentration	20mM	5mM	20mM	5mM
$[H_2O_2]$	400mM	1mM	400mM	1mM
$[OH^\circ]$ (M) (*)	$3.22 * 10^{-14}$	$3.39 * 10^{-16}$	$4.50 * 10^{-14}$	$4.85 * 10^{-16}$
Abréviation	Conc.	Dil.	Conc.	Dil.
Durée de photooxydation (min.)	0-300	0-150	0-90	0-90

TABLE 5.2: Paramètres des expériences de photooxydation, à 25°C, sous lampe Xénon 1000W, pH libre. (\*)  $[OH^\circ]$  a été estimé selon le calcul photostationnaire détaillé dans [Renard 13].

Les prélèvements sont gardés au froid et à l'abri de la lumière avant l'analyse Orbitrap. Les paramètres Orbitrap-FTMS d'acquisition sont résumés dans le tableau 5.3. Dilués dans l'acétonitrile, les échantillons sont analysés en mode d'ionisation positif et négatif sur une gamme de masse 50-300 et 150-1500 Da., avec une résolution massique de 100.000 pour  $m/z=300$  Da..

L'apport de la très haute résolution est crucial sur des systèmes de ce type, puisqu'il permet de discuter les mécanismes de condensation par l'examen des différences de masse entre les pics successifs d'oligomères. L'objectif ici n'est pas de mener une étude exhaustive des spectres de masse obtenus, mais plutôt d'utiliser l'Orbitrap pour apporter de nouvelles informations sur les mécanismes réactionnels en phase aqueuse. Il s'agit donc :



	ESI Mode +	ESI Mode -
Solvant	ACN (1 :1 vol)	ACN (1 :1 vol)
Tension ESI	3.5 kV	-3.7 kV
Température capillaire	275 °C	275 °C
Tension « Tube Lens »	50 V	-90 V
Gamme de masse	50-300 et 150-1500	50-300 et 150-1500

TABLE 5.3: Résumé des paramètres d'acquisition HRMS Orbitrap pour les produits de la MVK

- de s'appuyer sur l'expérience de l'équipe marseillaise pour montrer que l'Orbitrap est un outil de choix pour améliorer la connaissance actuelle de ces mécanismes, en particulier pour tout ce qui a trait à la formation d'oligomères,
- de profiter de la (relative) simplicité des systèmes étudiés pour affiner les procédures de traitement de l'information Orbitrap : les espèces étudiées, et leurs produits de réaction ne peuvent contenir que C, H et O.

## 5.2 Étude HRMS de l'oligomérisation de la MVK en phase aqueuse

L'expérience d'étude de la réactivité en phase aqueuse de la MVK est présentée dans cette section, les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication jointe en annexe [Renard 13]. L'accent est mis ici sur l'apport de la HRMS pour l'expérience sur la MVK en condition « concentrée », les résultats des différentes techniques analytiques utilisées sont explicités dans la section suivante.

Le mécanisme d'oxydation par  $\text{OH}^\bullet$  (figure 5.2.1) proposé par [Zhang 10, Huang 11] permet d'expliquer la présence des produits d'oxydation primaire que l'on retrouve dans le mélange (tableau 5.1).

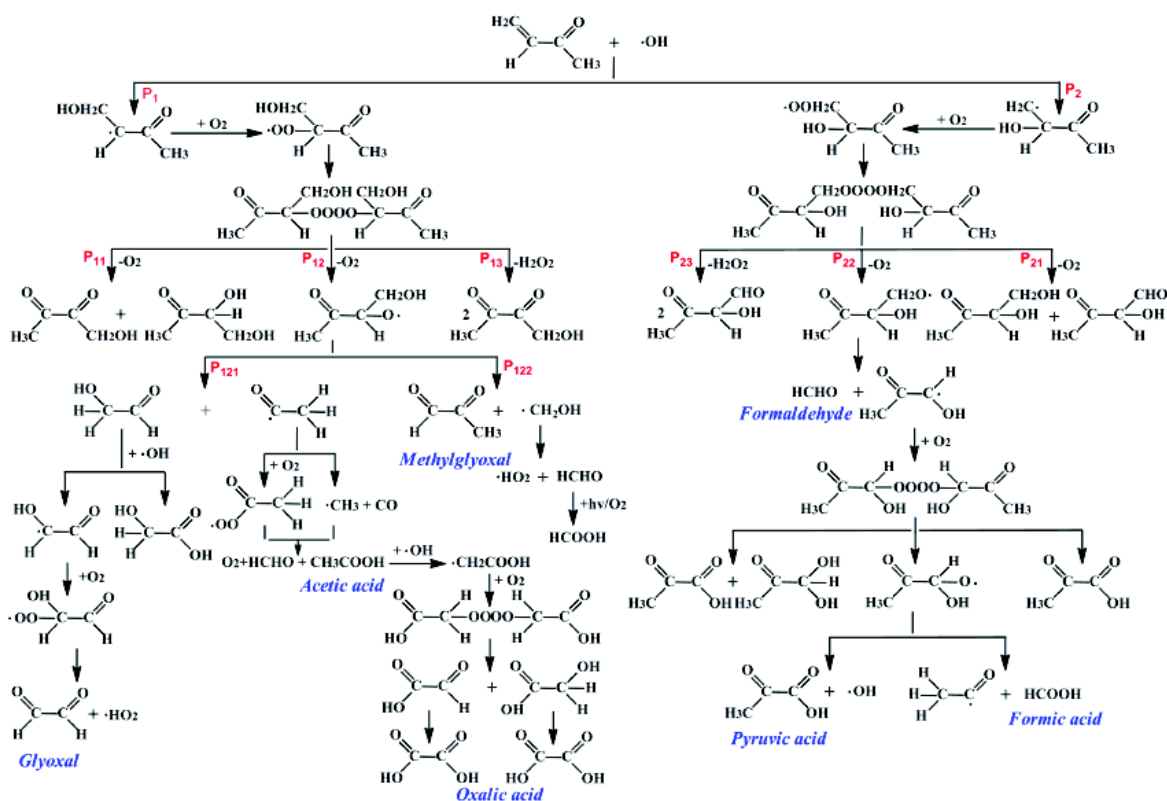


FIGURE 5.2.1: Chemins réactionnels conduisant aux produits observés par photooxydation en phase aqueuse de la MVK ; proposés par [Zhang 10]

### 5.2.1 Identification HRMS des oligomères : proposition d'un mécanisme réactionnel.

La calibration des spectres HRMS est vérifiée au moyen de l'étude de la présence des produits d'oxydation primaire. Ils permettent de mesurer la calibration de l'Orbitrap, en basse masse notamment, lorsque ces produits ont une masse supérieure à 50 Da., et qu'ils ont la capacité de s'ioniser selon un des deux modes de l'ESI. En mode ESI(-), on retrouve dans le spectre  $t=10$  minutes, par exemple, les pics attestant de la présence de l'acide acétique et du methylglyoxal. On retrouve également le pic de la MVK et de son dimère, et on constate que l'erreur d'attribution est plus élevée pour les masses inférieures à 100 Da. que pour la gamme de masse 100 - 400 Da. (tableau 5.4).

	C	H	O	M	(m/z) <sup>-</sup>	masse mesurée (-)	erreur (ppm)
acide acétique	2	4	2	60.02113	59.01385	59.0143	-8.03
MVK	4	6	1	70.04186	69.03459	69.0346	-7.96
methylglyoxal	3	4	2	72.02113	71.01385	71.0139	-7.74
dimer MVK	8	12	2	140.08373	139.07645	139.077	-2.07

TABLE 5.4: Vérification de la calibration spectrale par recherche des produits de première génération de la photooxydation de la MVK, à  $t=10$  minutes.

Cependant, les spectres ne sont pas recalibrés en interne car, comme nous l'avons vu au chapitre 3, le décalage dans la calibration n'est pas linéaire. Toute tentative serait donc arbitraire, mais la connaissance de l'erreur d'attribution sur les produits connus permet de déterminer la tolérance maximale à appliquer lors de l'attribution. En effet, la stabilité de la calibration de l'Orbitrap nous assure que l'erreur d'attribution observée pour les masses de 50 à 80 Da. est maximale sur la gamme étudiée (50-400Da.). On peut donc tout à fait postuler que les erreurs d'attributions d'Attributor sont inférieures à 10 ppm pour la gamme de masse 50-500 Da..

#### Attribution moléculaire

L'identification moléculaire des produits de la MVK est obtenue par attribution semi-automatique (Attributor) en criblant les groupements déterminés pour l'attribution de formules brutes en C,H,O (tableau 5.5a). Elle est réitérée pour chacun des spectres correspondant à un temps de photooxydation (5,10,50,70,90 minutes). Sur la gamme de

masse 50-500 Da, en mode d'ESI positif et négatif, le nombre de pics spectrométriques centroïdes est évalué entre 2700 et 8000. Une formule brute en C,H,O, et Na est proposée pour 300 à 520 composés, représentant de 60 à 88 % de l'intensité totale du spectre 50-500 Da. (tableau 5.5b).

Groupelement	Masse exacte (Da.)	Max
C	12	1000
O	15.9949	100
Na	22.9897	1 ou 0
CH <sub>2</sub>	14.0156	100
CH <sub>3</sub>	15.0234	100
CH <sub>4</sub>	16.0313	100

(a) Récapitulatif des groupements utilisés pour attribuer les pics spectrométriques en C,H,O.

temps	total pic	pics attribués	I attribuée
10	6887	512	60 %
50	7453	518	85 %
70	2769	331	80,9 %
90	7422	511	74%

(b) Résultats Attributor en mode ESI+. I attribuée : intensité totale des pics attribués.

TABLE 5.5: Résultats de l'attribution moléculaire directe. Le groupement sodium (Na) n'est utilisé qu'en mode d'ionisation positive pour attribuer les adduits sodés (a). Avec les groupements ainsi déterminés le total des attributions représente entre 60 et 85% de l'intensité totale (b).

L'erreur d'attribution pour ces composés identifiés est inférieure à 10 ppm. En effet, sur la gamme 100- 400 Da. l'erreur obtenue est inférieure à 4 ppm, et ne présente pas de discontinuité. On remarque cependant que l'erreur sur l'ensemble des formules brutes proposées pour des masses supérieures à 400 Da. présente une grande variabilité (figure 5.2.2a). L'attribution de pics d'interférences apparaît comme une droite verticale, aux alentours de la masse 400. Aussi nous n'utiliserons que les attributions obtenues jusqu'à 400 Da., puisqu'on ne sait pas détecter et supprimer ces interférences. L'obtention des formules brutes permet de décrire les composés attribués par leur DBE (figure 5.2.2b), ainsi que par leur ratio H/C, O/C (figure 5.2.3).

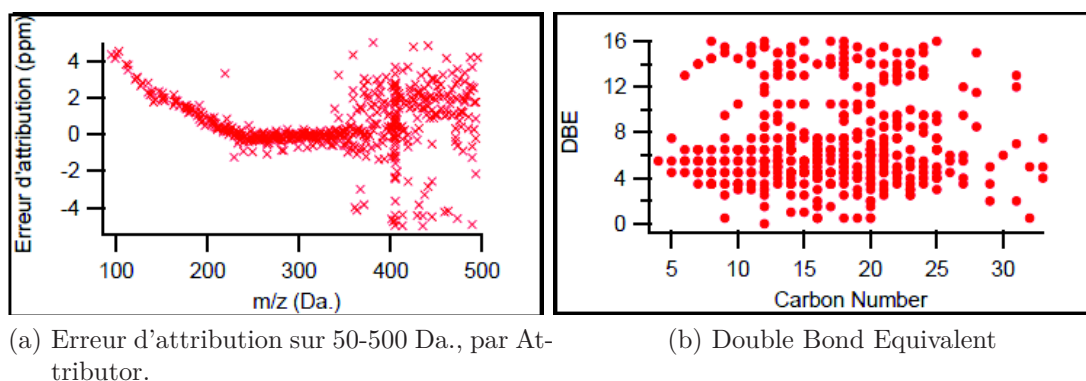


FIGURE 5.2.2: Erreur d'attribution et DBE pour MVK à  $t=90$  min. avec  $m/z=50-500$  Da., ESI (+)

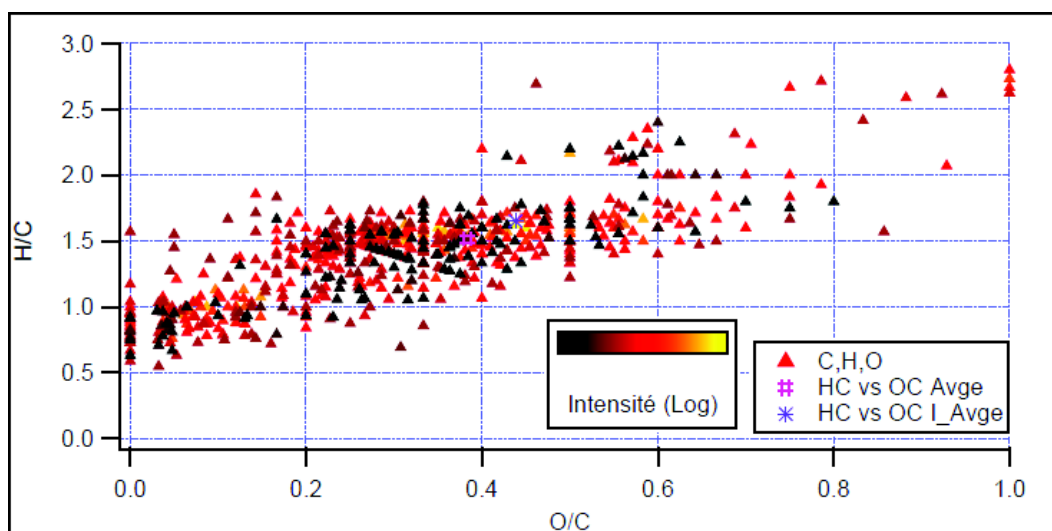


FIGURE 5.2.3: Diagramme Van Krevelen des produits identifiés par Attributor pour MVK à  $t=90$  min.

### Étude temporelle des séries d'oligomères

Comme nous l'avons vu précédemment, les spectres HRMS des produits de photooxydation de la MVK montrent l'apparition de pics régulièrement espacés de 70.0419 Da.. Ces pics spectrométriques sont plus nombreux avec l'augmentation du temps de photooxydation (figure 5.2.4). L'analyse par spectrométrie de masse à très haute résolution montre que les produits formés peuvent atteindre des masses de 1200 voire 1400 Da..

Pour détecter les oligomères potentiels dans la partie du signal comprise entre 500 et 1400 Da., on utilise donc la détection de série d'homologues, pour propager l'identification obtenue sur 50-500 Da. vers la gamme de masse supérieure.

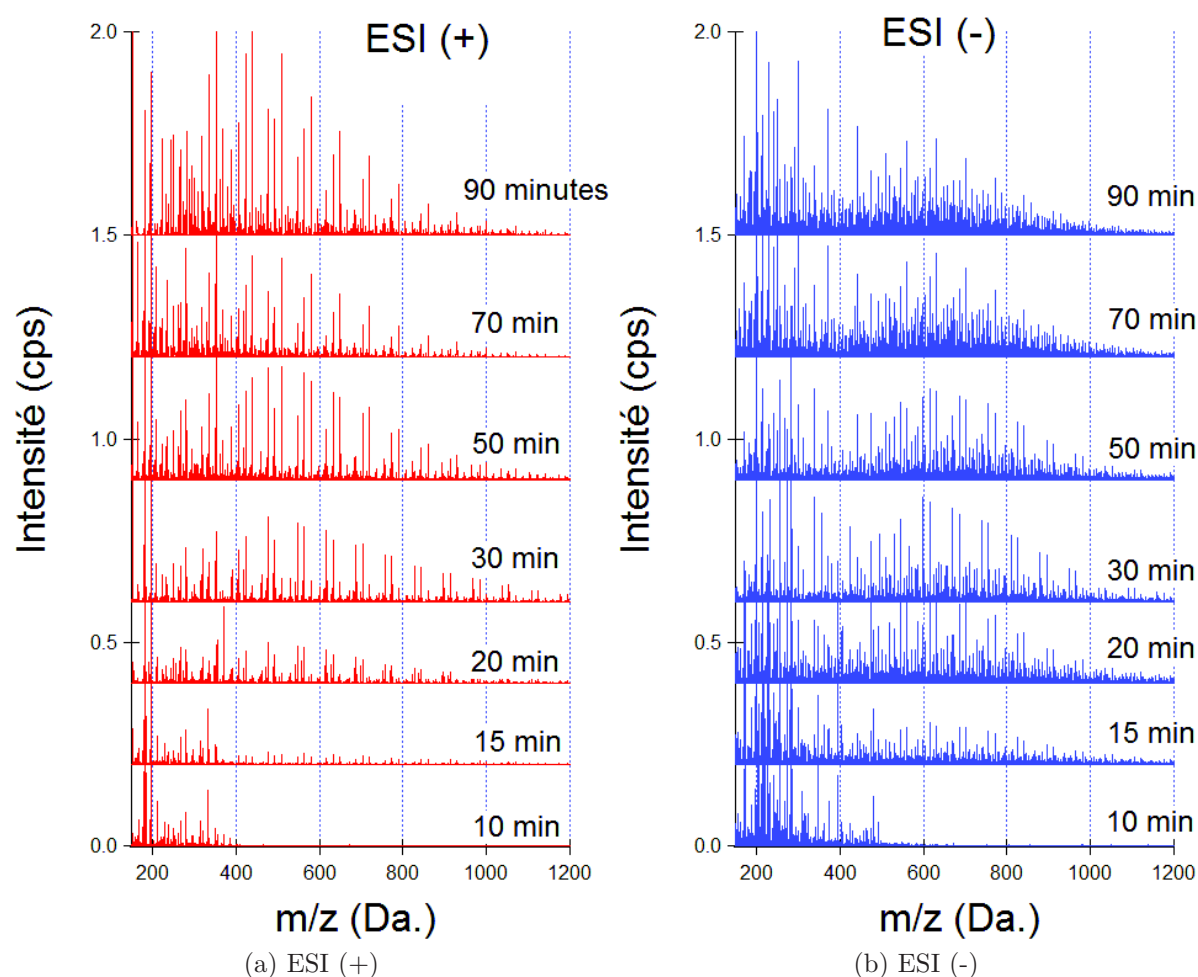


FIGURE 5.2.4: Spectres HRMS entre 150 et 1200 Da. des produits de la photooxydation de la MVK concentrée (20 mM).

L'évolution temporelle des spectres HRMS montre tout d'abord des spectres légèrement différents, notamment en intensité, selon le mode d'ESI (figure 5.2.4). L'observation des spectres met en évidence les temps d'apparition des composés en fonction de leur masse :

- Au temps  $t=10$  minutes, on observe la formation de produits à faible poids moléculaire dont l'attribution correspond à la formule brute de certains des produits d'oxydation primaire. En effet, les acides formique, acétique, acrylique, pyruvique et oxalique, le glyoxal, le méthylglyoxal et le formaldéhyde, entre autres, se forment lors de l'oxydation primaire et expliquent ces pics en basse masse [Liu 09].
- A partir de 15 minutes, on aperçoit les premières séries d'homologues régulièrement espacés. L'oligomérisation débute et la cinétique de dégradation de la MVK augmente significativement (figure 5.2.5). L'intensité spectrométrique des oligomères est maximale après 50 minutes de réaction. Après 90 minutes de réaction, plus de 95% de la MVK a été consommée et l'intensité des oligomères a commencé à décroître.

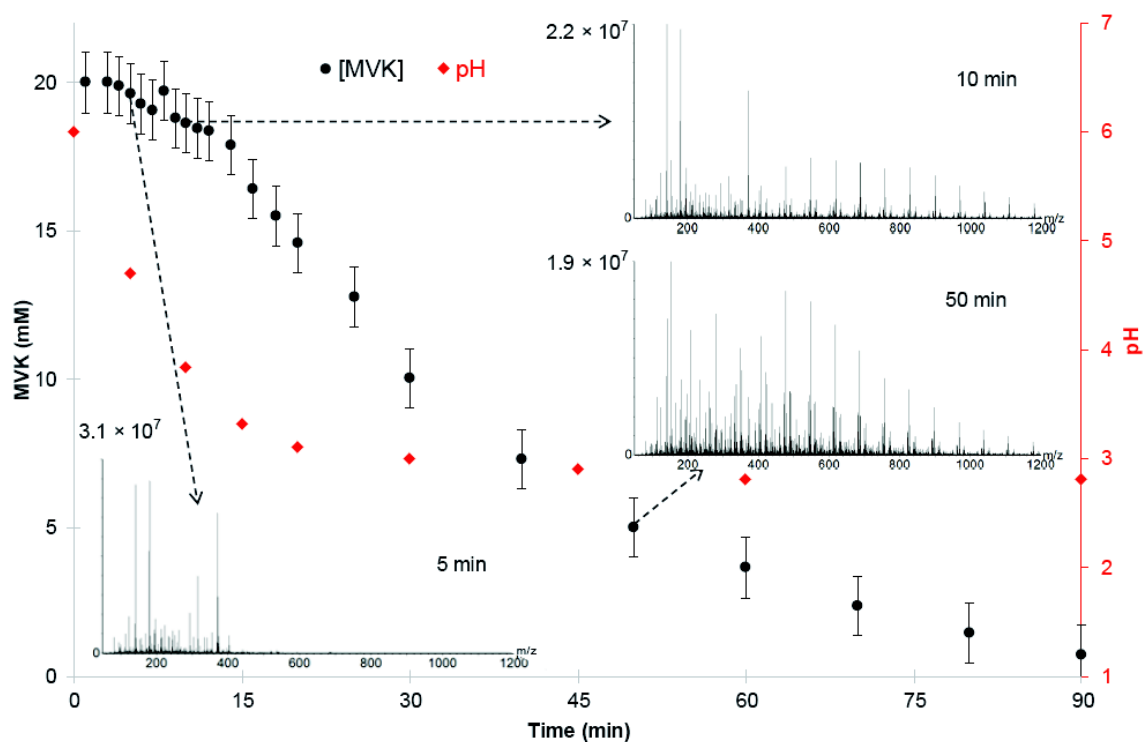


FIGURE 5.2.5: Dégradation de la MVK mesurée par spectroscopie UV, et pH libre. Les inserts représentent les spectres à  $t=10$  min. et  $t=50$  minutes. Extrait de [Renard 13].

La cinétique de dégradation de la MVK est typique d'une réaction de polymérisation radicalaire. Ainsi, au cours de l'étape d'initiation (env. 13 minutes) la MVK est lentement

dégradée et des produits de faible poids moléculaire se forment. La baisse du pH de 6 à 4 lors de cette étape peut correspondre à la formation d'acides.

Les différences de masse régulières mesurées ont pour valeur 70.0419 Da., qui est aussi la masse exacte de la MVK. C'est donc une représentation de Kendrick qui pourra confirmer dans un premier temps l'existence de séries d'homologues en  $C_4H_6O$ . Ainsi, le nuage oblique de points en  $KMD^{CH_2}$  standard (figure 5.2.6a) prend une orientation horizontale en représentation  $KMD^{C_4H_6O}$  (figure 5.2.6b). De fait, les séries en  $KMD^{C_4H_6O}$  sont plus longues qu'en représentation Kendrick standard  $KMD^{CH_2}$ . Cela indique clairement que les produits de photooxydation de la MVK présentent un squelette fait d'assemblages du groupement  $C_4H_6O$ . C'est en faisant appel au module « Serial Finder », que l'on construit et valide l'attribution des séries d'homologues.

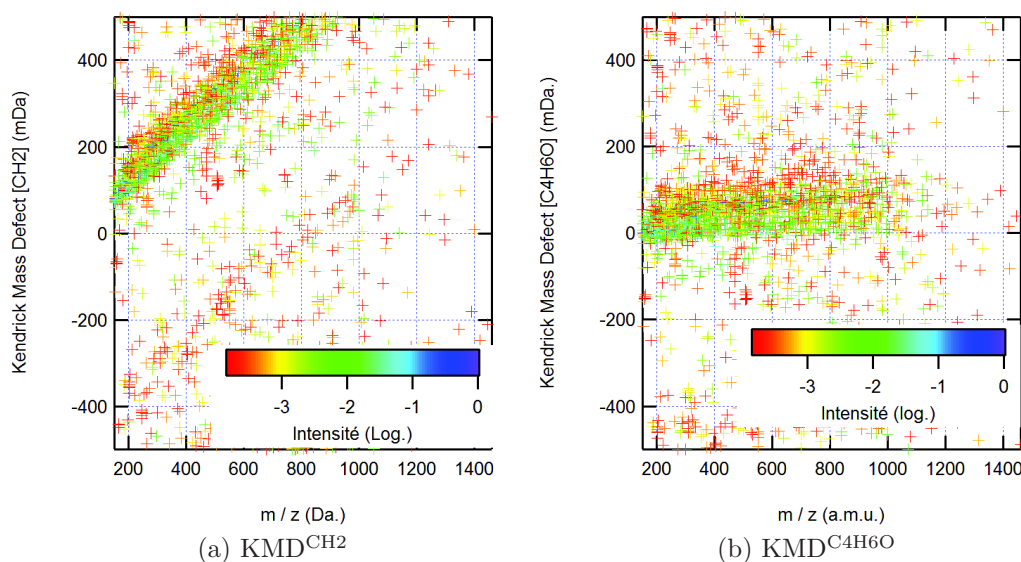


FIGURE 5.2.6: Diagramme de Kendrick en  $CH_2$  (a) et en  $C_4H_6O$  (b) de MVK 70 minutes. L'orientation horizontale du nuage de points en représentation  $KMD^{C_4H_6O}$  indique que l'on peut établir des séries d'homologues plus longues en  $C_4H_6O$  qu'en  $CH_2$ .

En appliquant Serial Finder à tous les spectres de la série temporelle, et sur les deux modes d'ESI, on détecte de nombreuses séries d'homologues en  $C_4H_6O$ . Ces séries sont



définies par leur premier élément et par leur longueur ou degré de polymérisation, déterminé par le nombre de motifs  $C_4H_6O$  ajoutés à l'élément premier. Ainsi, chaque série aura un  $KMD^{C_4H_6O}$  distinct, très proche, voire égale au  $KMD^{C_4H_6O}$  de son premier élément (figure 5.2.7).

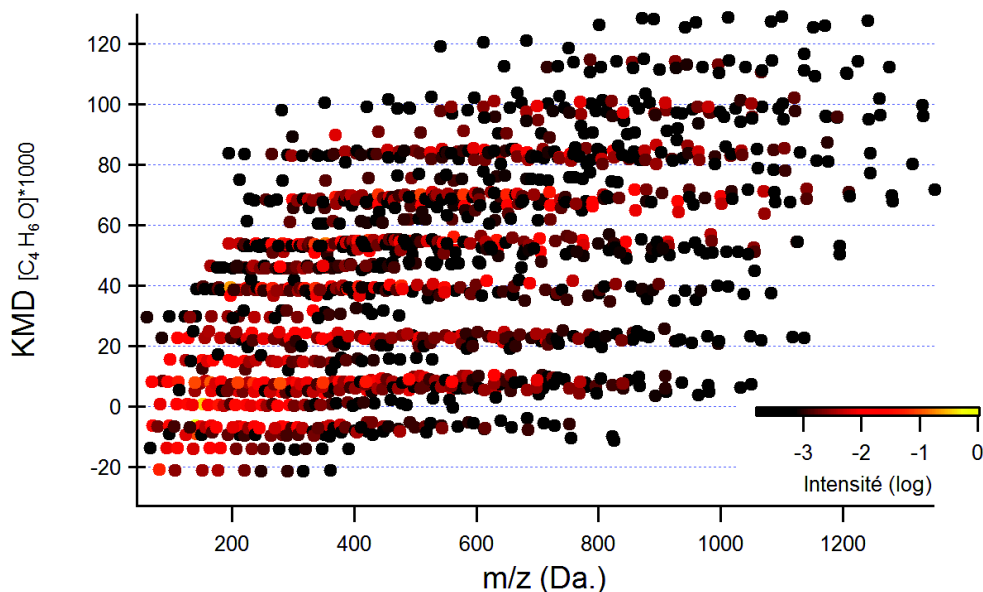


FIGURE 5.2.7: Séries en  $C_4H_6O$  détectées par Sfinder pour MVK concentrée à  $t=70\text{min.}$ . Seules sont représentées les séries avec 4 membres ou plus. L'échelle de couleur représente l'intensité logarithmique des pics.

A ce stade, on peut parler d'oligomères pour deux raisons :

1. la série temporelle HRMS (figure 5.2.4) montrent l'apparition et donc la formation simultanée et rapide entre 10 et 20 minutes de produits homologues en  $C_4H_6O$
2.  $C_4H_6O$  est la formule brute de MVK, le précurseur des oligomères.

Ces deux observations sont en accord avec un mécanisme de type radicalaire, comme soumis par [Liu 12c]. Les homologues observés sont donc des oligomères et l'identification des premiers éléments des séries doit permettre de proposer un mécanisme d'oligomérisation radicalaire.

Pour proposer un mécanisme radicalaire d'oligomérisation, nous avons utilisé les séries les plus intenses détectées selon les deux mode d'ionisation. Cette recherche s'effectue par discrimination des défauts de masse de Kendrick. Pour certaines séries, les  $KMD^{C_4H_6O}$

ne sont pas suffisamment distincts pour pouvoir opérer une sélection d'appartenance à une série. Le calcul des exactes différences de masse par SerialFinder permet de lever cette incertitude. Un exemple pour un spectre en ESI positif à  $t=90$  minutes de la MVK Concentrée est présenté sur la figure 5.2.8. Dans cet exemple, l'identification des oligomères ainsi obtenue met en évidence les séries, avec leurs oligomères, et leur élément premier.

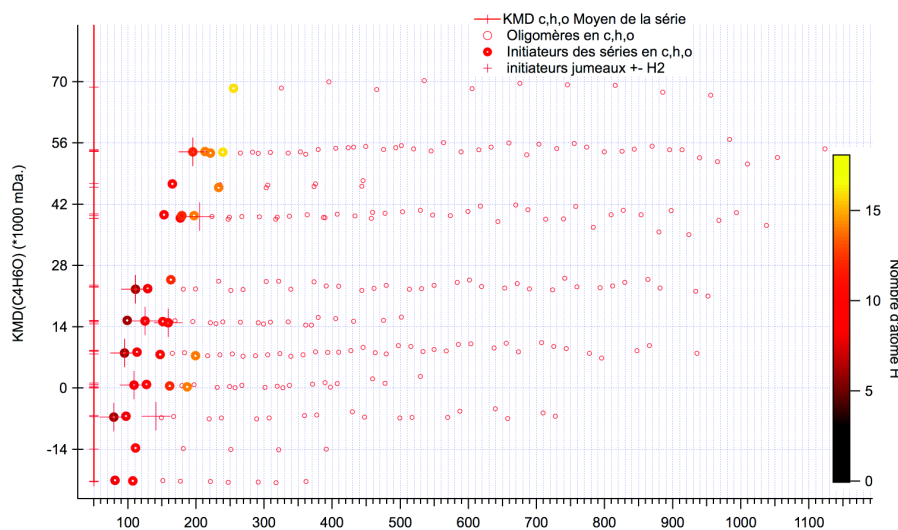


FIGURE 5.2.8: Exemple de construction de séries d'oligomères obtenu par Sfinder pour MVK à  $t=90$  minutes, ESI +. L'identification des premiers éléments permet de connaître la formule brute de tous les oligomères de la série. Les éléments « jumeaux » correspondent à des séries en  $C_4H_6O$  qui ne diffèrent que de  $\Delta H_2$ .

Cette représentation en Kendrick en  $KMD^{C_4H_6O}$  permet de constater que pour presque toutes les séries identifiées, il existe une autre série, avec le même degré de polymérisation, espacée de  $H_2$ , comme le montre le tableau 5.6. En échelle relative  $C_4H_6O$  de Kendrick on obtient une différence de 14,4453 uDa. pour les défauts de masse de ces séries jumelles. Cette différence correspond également à  $H_2 = 2.01565 Da$ . dans cette échelle.

Les séries d'oligomères alors identifiées sont nommées « S », suivi d'un nombre correspondant à la masse nominale du premier oligomère de la série :  $iR-(MVK)_{n=1}$ .  $iR$  est l'initiateur radicalaire de la série et  $n$  correspond au degré de polymérisation, ou longueur de chaîne. L'identification de leur premier élément, dont la masse est comprise entre 90 et 200 Da., est obtenue par attribution préalable, l'identification de tous les

## 5.2 Étude HRMS de l'oligomérisation de la MVK en phase aqueuse

oligomères de la série est donc possible. Les oligomères identifiés sont présentés dans le mécanisme global sur la figure 5.2.10.

Séries		iR-(MVK) <sub>n=1</sub>		
Nom	Formule <sup>*</sup>	Formule de l'ion	m/z (Da.)	KMD <sup>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</sup>
S138	MVK-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , + H] <sup>+</sup>	139.0759	7.98
S140		[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , + H] <sup>+</sup>	141.0916	-6.60
S156	R-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , + H] <sup>+</sup>	157.0865	8.27
S158		[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , + Na] <sup>+</sup>	181.0841	25.04
S154	MVH-OH-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	153.0552	35.78
S156'		[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	155.0708	21.28
s190	R-(MVK) <sub>n</sub> -OOH	[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , + Na] <sup>+</sup>	213.0739	54.05
s172	R-OH-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , - H] <sup>-</sup>	171.0657	35.94
s174		[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , + Na] <sup>+</sup>	197.0814	39.39
s128	(acide acétique)-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	127.0395	35.83
s130		[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	129.0552	21.43
s140'	(methylglyoxal)-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	139.0395	43.00
s142		[C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , - H] <sup>-</sup>	141.0552	28.61

TABLE 5.6: Séries d'oligomères identifiées par ESI(+/-)HRMS. Pour chaque série, le nom est noté par « S », suivi d'un nombre correspondant à la masse nominale du premier oligomère de la série (iR-(MVK)<sub>n=1</sub>). KMD en (mDa \* 1000), moyenne des KMD des oligomères d'une même série. (\*) La structure des oligomères, et de R° est présentée sur le mécanisme global (figure 5.2.10).

### Hypothèse de mécanisme radicalaire

Le mécanisme général de polymérisation radicalaire est bien connu [O dian 04]. Il est représenté sur la figure 5.2.9. Il commence par la production de radicaux initiateurs iR°. Dans la réaction de photo-oxydation de la MVK, ces radicaux initiateurs sont produits lors de l'oxydation de la MVK par le radical OH°. Ces radicaux initiateurs iR° vont ensuite réagir par addition sur la double liaison de la MVK, produisant ainsi un nouveau radical iR-MVK°, lequel peut à son tour réagir avec la MVK, pour produire toute la série d'oligomère iR-(MVK)<sub>n</sub>.

Cette réaction d'addition peut se faire sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison (carbone alpha, le plus proche de la fonction carbonyle, ou carbone bêta, le plus éloigné). En fait, l'addition bêta est généralement privilégiée [Renard 13], car elle

engendre un radical stabilisé par résonance avec le groupement carbonyle, et c'est donc celle qui est représentée sur la figure 5.2.9. Il existe potentiellement un grand nombre de tels radicaux initiateurs (figure 5.2.1), ce qui se traduit par l'apparition de nombreuses séries d'oligomères.

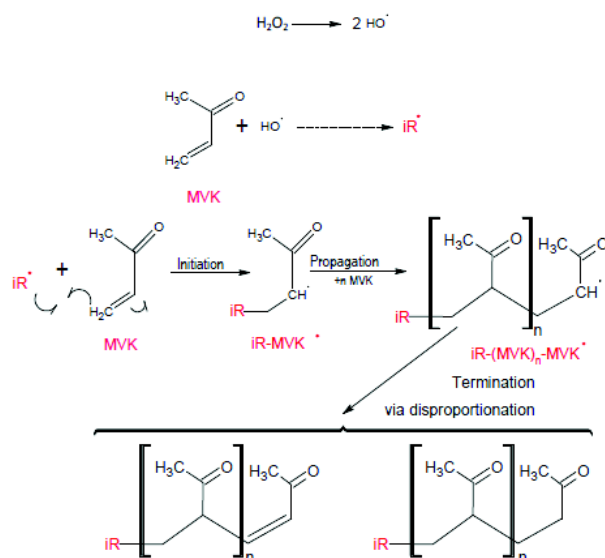


FIGURE 5.2.9: Schéma du mécanisme radicalaire d'oligomérisation de la MVK en phase aqueuse, initié par oxydation  $\text{OH}^\bullet$ .  $\text{iR}^\bullet$  est un radical initiateur, MVK est le monomère de répétition, et  $n$  représente le degré de polymérisation (DP). [Renard 13].

La dernière étape de la production d'oligomères est la terminaison, qui fait disparaître les radicaux et apparaît les produits moléculaires de la réaction. Cette étape implique la réaction d'un radical  $\text{iR}(\text{MVK})_n^\bullet$  avec un radical  $\text{iR}(\text{MVK})_p^\bullet$ , l'un arrachant un hydrogène à l'autre, pour donner d'une part un oligomère saturé, et d'autre part un oligomère avec une insaturation, tous deux de même degré de polymérisation. Ce mécanisme de terminaison, dit de disproportionation est clairement visible dans l'existence de séries jumelles espacées de  $\text{H}_2$  et ayant le même degré de polymérisation. De plus, comme il ne peut se produire qu'à partir de  $n=1$ , il explique bien qu'on n'observe pas de membres jumeaux à  $n=0$  dans nos séries d'oligomères. Enfin, comme il implique une réaction d'un radical avec un autre radical, c'est en général l'étape cinétiquement limitante de la formation des oligomères, ce qui explique l'apparition simultanée à toutes les masses.

Ce mécanisme (figure 5.2.10), proposable au vu de nos données HRMS, est également conforté par l'ensemble des autres mesures effectuées (cf section suivante) et a fait l'objet d'une publication [Renard 13], que l'on retrouve en annexe de ce manuscrit.

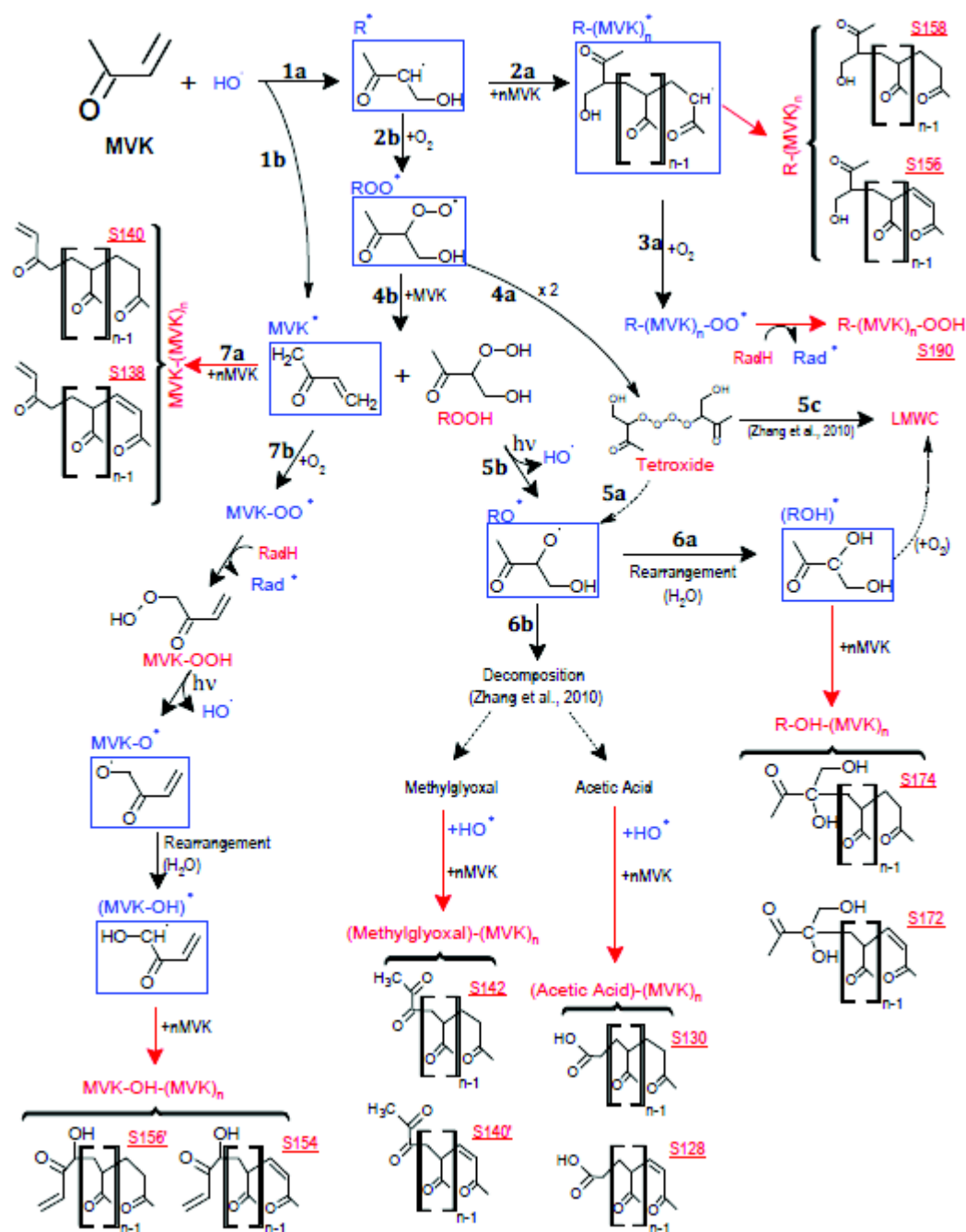


FIGURE 5.2.10: Proposition de mécanisme global de l'oxydation par OH de MVK en phase aqueuse, incluant le chemin réactionnel d'oligomérisation radicalaire. RadH=MVK,  $HO_2^*$  ou produits de réaction moléculaire (en rouge). Radicaux (en bleu). LMWC : low-molecular-weight compounds [Renard 13].

### 5.2.2 Validation du mécanisme radicalaire d'oligomérisation

En complément de l'analyse HRMS de l'expérience en condition concentrée, deux concentrations initiales (0.2 mM et 2mM) en MVK ont été caractérisées par UPLC-ESI-MS. La longueur des séries oligomériques est plus faible pour les expériences diluées (figure 5.2.11). Par exemple, la série n°S174 présente un DP de 23 pour une concentration initiale en MVK de 20mM, contre DP de 9 pour 2mM, et de 4 à 0.2mM. Cette propriété est également en accord avec la cinétique d'une chaîne d'oligomérisation radicalaire [Oadian 04].

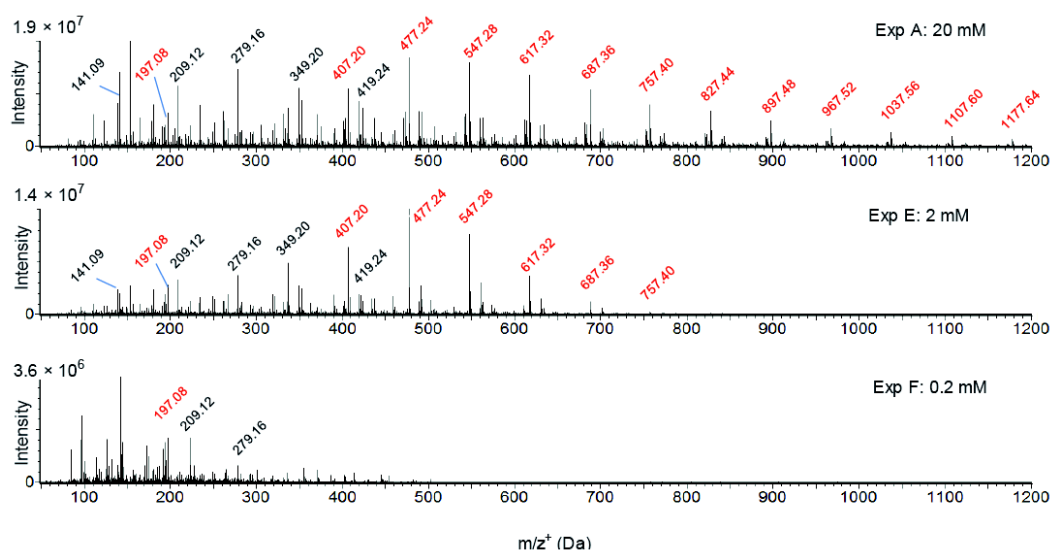


FIGURE 5.2.11: Spectres de masse (UPLC-ESI(+)-MS) des expériences A (« concentrée »), et d'expériences complémentaires E et F pour des concentrations initiales différentes, et des temps de réaction correspondant au maximum de l'intensité des oligomères : 5 min. pour 0.2mM, 15 min. pour 2mM et 50 min. pour mM. En rouge, la série la plus intense (S174). Extrait de [Renard 13].

L'Orbitrap a montré la formation d'oligomères atteignant 1400 Da.. D'une part les analyses en UPLC-ESI-MS montrent une extension du système oligomérique jusqu'à 1800 Da., qui peut donc contenir jusqu'à 25 unités monomériques (figure 5.2.12). L'expérience et les analyses ont été répétées plus de 10 fois, les masses exactes des oligomères sont toujours les mêmes. Ces résultats sont concordants avec ceux de [Liu 09], mais avec une cinétique plus rapide lors de nos expériences due à l'utilisation d'une lampe Xénon

plus puissante ( 1000 W contre 300 W).

D'autre part, l'analyse UPLC-ESI-MS apporte un éclairage complémentaire en permettant une séparation temporelle des différents membres d'une même série d'oligomère. Elle montre ainsi que dans une même série, les pics chromatographiques s'élargissent et se séparent en massifs quand le degré de polymérisation correspondant à la masse mesurée augmente. Ceci correspond à l'augmentation avec la masse moléculaire des combinaisons stéréochimiques possibles pour une même formule semi développée des oligomères : pour un degré de polymérisation donné, il existe une multiplicité de tacticité des oligomères formés, ce que la HRMS non séparative ne permettait pas d'appréhender.

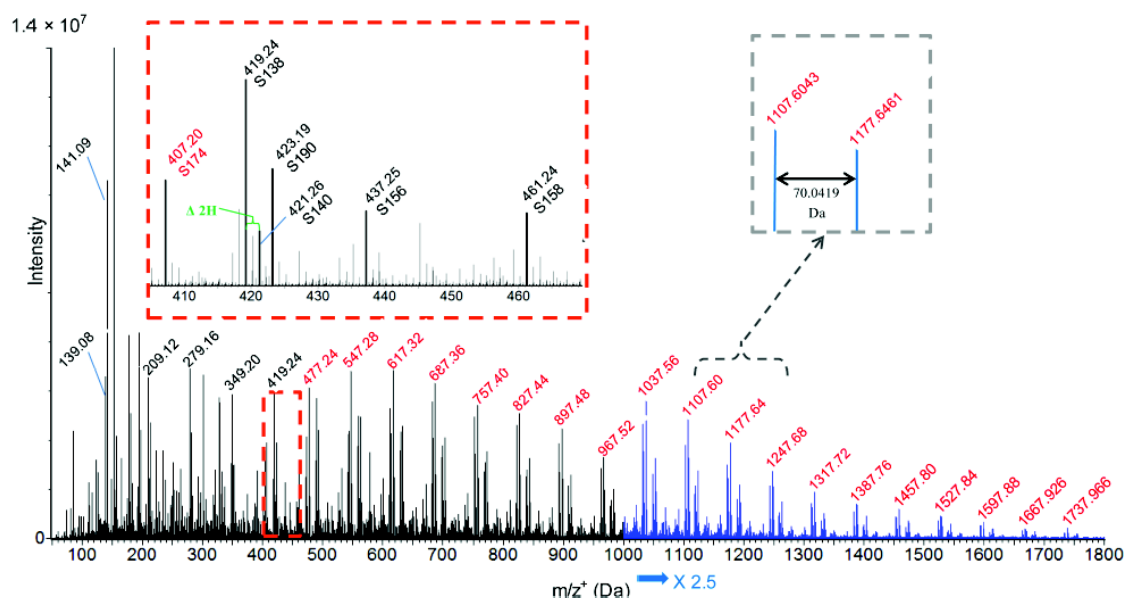


FIGURE 5.2.12: Spectre UPLC-ESI-MS des produits de MVK

L'expérience concentrée ( $[MVK]=20\text{mM}$ ) a été analysée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les protocoles méthodologiques sont rappelés par [Renard 13]. Les mesures RMN indiquent qu'une grande variété d'oligomères est formée par la réactivité de MVK. La formation de ces oligomères de haut-poids moléculaire se déroule au cours d'un processus extrêmement rapide, conformément à la proposition faite d'un mécanisme de propagation radicalaire.

Les résultats RMN montrent que le signal de la fonction chimique correspondant à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de la MVK disparaît du mélange. Cela indique que les oligomères formés sont aliphatiques, ce qui est à nouveau conforme à la proposition de mécanisme.



De plus, l'évolution des spectres RMN montre l'apparition d'un signal associé aux oligomères. L'étude RMN des oligomères permet d'identifier les groupements CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et C=O comme contributeurs à leur structure potentielle et ainsi de confirmer la structure proposée entre crochets sur la figure 5.2.9.

### 5.2.3 Conclusion et implication atmosphérique

Le schéma de mécanisme proposé suite à l'ensemble de ces travaux (figure 5.2.10) ne montre que les additions radicalaires en position Beta du carbone de la MVK. Les deux types d'additions (Alpha et Beta) sont possibles, mais Beta est favorisée.

L'extraction HPLC-UV/Vis d'HULIS a été menée pour des temps de réaction jusqu'à 90 minutes pour l'expérience concentrée. Aucune concentration significative d'HULIS n'a été observée. Les oligomères de MVK n'engendrent donc pas de formation d'HULIS. D'autres expériences tests ont été menées par l'équipe marseillaise afin de caractériser l'effet de la température et de la concentration en oxygène dissous. Ces expériences montrent qu'il y a une compétition entre l'oligomérisation radicalaire et l'adjonction de O<sub>2</sub>.

Ces expériences de photooxydation en phase aqueuse de la MVK par des radicaux OH<sup>•</sup>, et notamment la caractérisation HRMS ont permis de mettre en évidence le caractère radicalaire du mécanisme d'oligomérisation. Le rôle paradoxal de l'O<sub>2</sub> dissous réside dans le fait qu'il désinhibe efficacement l'oligomérisation mais en même temps, produit des radicaux iR<sup>•</sup>. Ces radicaux consomment l'O<sub>2</sub>, ce qui entraîne l'oligomérisation. Dans la phase aqueuse atmosphérique, la concentration en composés organiques insaturés est supérieure à la concentration en O<sub>2</sub>. Cela favorise ainsi le processus d'oligomérisation dans les aérosols humides et les brouillards très pollués [Renard 13]. L'étude d'un autre composé insaturé, la méthacroléine, a été menée et présentée ci-après.

### 5.3 Oligomérisation de la méthacroléine en phase aqueuse

La réactivité de la MACR en phase aqueuse dans les conditions de l'aérosol humide a été récemment étudiée [Michaud 09, Liu 09, El Haddad 09a]. Ces investigations montrent que la MACR se dégrade sous l'effet de la photooxydation en phase aqueuse et forme des oligomères précurseurs d'AOS. Comme pour la MVK un mécanisme de type radicalaire est proposé par [Liu 09]. Afin de mieux comprendre le mécanisme de production de ces HWMC, nous avons reproduit la photooxydation de la MACR dans les conditions de la gouttelette de brouillard et de l'aérosol humide ( $[MACR]=5\text{-}20\text{mM}$ ).

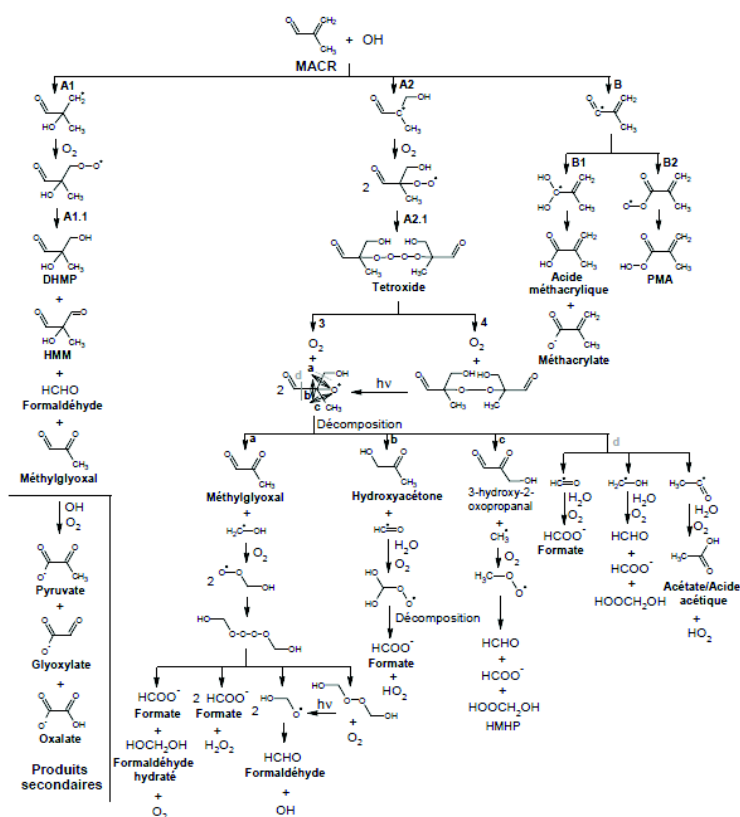


FIGURE 5.3.1: Mécanismes des 3 chemins réactionnels principaux de la photooxydation de la MACR par OH en phase aqueuse. HMM : 2-hydrox-2-methylmalonaldehyde ; DHMP : 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal ; PMA : acide peroxy-méthacrylique. Extrait de [Liu 09].

### 5.3.1 Évolution temporelle des produits au cours de la photooxydation de la MACR

Ce travail se concentre sur l'analyse HRMS Orbitrap des produits des expériences. Aussi, nous avons retenu les deux expériences ayant permis le maximum de prélèvement pour analyse HRMS (tableau 5.7a). L'expérience en concentration diluée est menée durant 150 minutes, en revanche l'expérience concentrée est étendue jusqu'à 300 minutes d'irradiation dans le but d'observer le vieillissement des produits. Les échantillons ont également été analysés en RMN, en HPLC-MS, en HPLC-UV/VIS et HPLC-Fluo (tableau 5.7b). Dans cette étude l'accent sera mis sur l'étude de l'expérience en condition concentrée puisqu'il s'agit la plus caractérisée. Cette première section détaille les résultats obtenus selon chacune des techniques analytiques.

	Temps de photox. (min)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	30	50	90	150	240
Conc.	ESI +	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	ESI -					X			X		X	X	X
Dil.	ESI +	X		X		X		X	X	X	X	X	

(a) HRMS-Orbitrap.

Temps (min.)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	30	50	90	150	240
RMN	c,d				c		c,d	c	c,d	c	c	c
HPLC-MS	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c
HPLC-UV/Vis	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d	c,d
HPLC-Fluo	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c

(b) c : concentrée. d :diluée.

TABLE 5.7: Temps de prélèvement des échantillons analysés par HRMS (a) et par d'autres techniques analytiques (b).

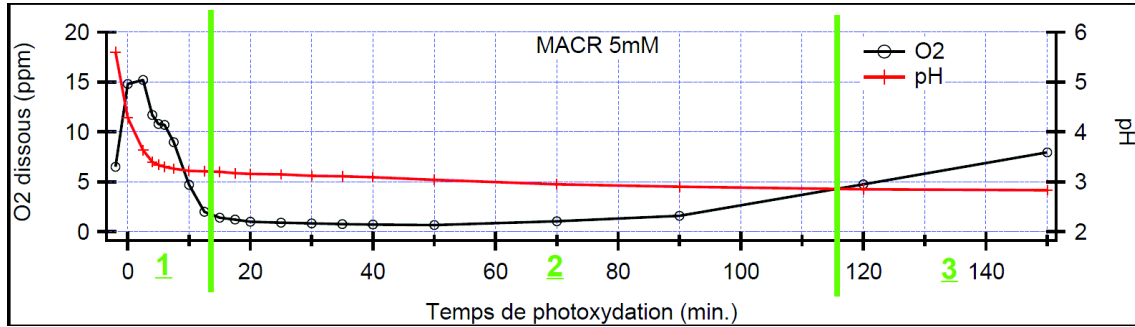
Les mesures en temps-réel du dioxygène dissous et du pH libre du mélange sont obtenues en condition diluée et concentrée. La concentration en MACR pour l'expérience concentrée est mesurée par HPLC-fluo selon la méthode décrite par [Houdier 00] .

L'observation de ces trois courbes laissent supposer une évolution des produits en trois phases successives, fortement influencées par la disponibilité en  $O_2$ , comme mis en évidence dans le cas de la MVK [Renard 13] (figure 5.3.2) :

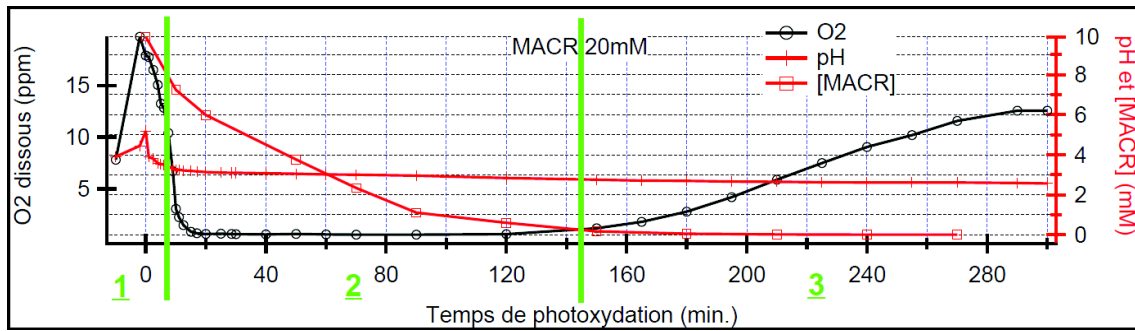
1. l'oxydation primaire de la MACR consomme celle-ci, et les radicaux  $R^\circ$  formés

réagissent avec l'oxygène initialement présent dans la solution et celui se formant par photolyse de  $H_2O_2$ , empêchant la formation d'oligomères, au profit des produits primaires d'oxydation de la MACR, dont des acides, ce qui abaisse le pH de la solution.

2. La production de radicaux est assez grande pour maintenir la concentration d'oxygène proche de zéro. Dans ces conditions, les radicaux  $R^\circ$  présents dans la solution peuvent initier la réaction d'oligomérisation, laquelle dure tant qu'il y a de la MACR présente.
3. Enfin, lorsque la méthacroléine est totalement consommée, il n'y a plus de radicaux alkyles dans le mélange pour consommer le dioxygène dissous. On observe alors une augmentation en  $O_2$  dissous provenant de la photolyse de  $H_2O_2$ , et induisant le vieillissement des oligomères en phase aqueuse oxydante, la troisième phase.



(a) Photooxydation de la MACR diluée (5mM).



(b) Photooxydation de la MACR concentrée (20mM).

FIGURE 5.3.2: Évolution temporelle du pH libre et de la concentration d' $O_2$  dissous, pour la MACR diluée (a) et concentrée (b). Concentration en MACR dans le mélange en fonction du temps de photooxydation mesurée par HPLC-Fluo, pour l'expérience concentrée. Oxydation primaire (1) [0-10min.], production (2) [10-120min.], puis vieillissement des oligomères (3) [120-300min.] correspondent aux processus successifs.

Le suivi de l'évolution temporelle des spectres HRMS de la MACR concentrée montre également ces trois phases successives. Tout d'abord, la formation des produits d'oxydation primaire (LMWC < 200Da.) est observée en début de réaction ( $t=[0-10\text{min.}]$ ) (figure 5.3.3). Puis, rapidement la formation d'oligomères se manifeste par l'apparition rapide et simultanée de pics spectrométriques équidistants de 70.0419 Da.. La croissance des pics oligomériques s'accompagne d'une diminution de l'intensité spectrométrique moyenne des LMWC. Enfin, entre 90 et 150 minutes de photooxydation, on observe une densification des spectres, ainsi qu'une nouvelle augmentation de l'intensité des LMWC. Cette dernière étape, de 90 à 240 minutes, correspond au vieillissement des oligomères. L'étude des oligomères formés (phase 2) et de leur vieillissement (phase 3) est présentée dans les sections suivantes. Le découpage en phases ainsi fait comporte une partie d'arbitraire, car comme le montre le profil d'O<sub>2</sub> et de la MACR de l'expérience concentrée (fig. 5.3.2b), il reste encore un peu de MACR dans le système permettant donc de faire encore croître des oligomères, alors que la concentration d'O<sub>2</sub> recommence à augmenter, initiant ainsi le début du vieillissement.

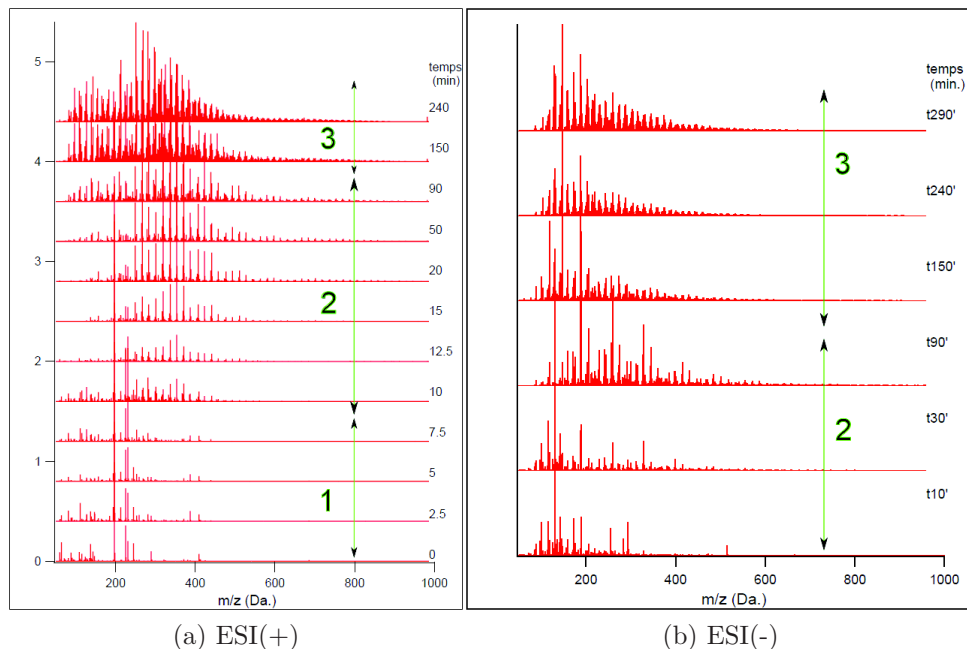


FIGURE 5.3.3: Spectres HRMS [50-1000 Da.] ESI(-) des produits de photooxydation de la MACR (20mM) en fonction du temps de réaction

La comparaison des expériences concentrée et diluée montre que les premiers oligomères de l'expérience diluée se forment vers  $T=15$  minutes, alors qu'après seulement 5 minutes la majorité des séries d'oligomères en  $C_4H_6O$  est présente pour l'expérience concentrée (figure 5.3.4). La MACR diluée forme des HMWC atteignant 800 Da. alors que ceux-ci dépassent les 1400 Da. en condition concentrée. L'examen des attributions moléculaires montre que l'on retrouve des formules brutes correspondant aux mêmes produits d'oxydation primaire, ainsi qu'aux mêmes motifs répétitifs. Les spectres « diluée » et « concentrée » sont également comparés par leur diagramme MDvM (Mass Defect vs Mass) ainsi que TMDS (Total Mass Difference Statistics). Ces deux outils statistiques confirment que les types de concentration présentent les mêmes différences de masses redondantes, cependant, la cinétique des deux expériences est différente.

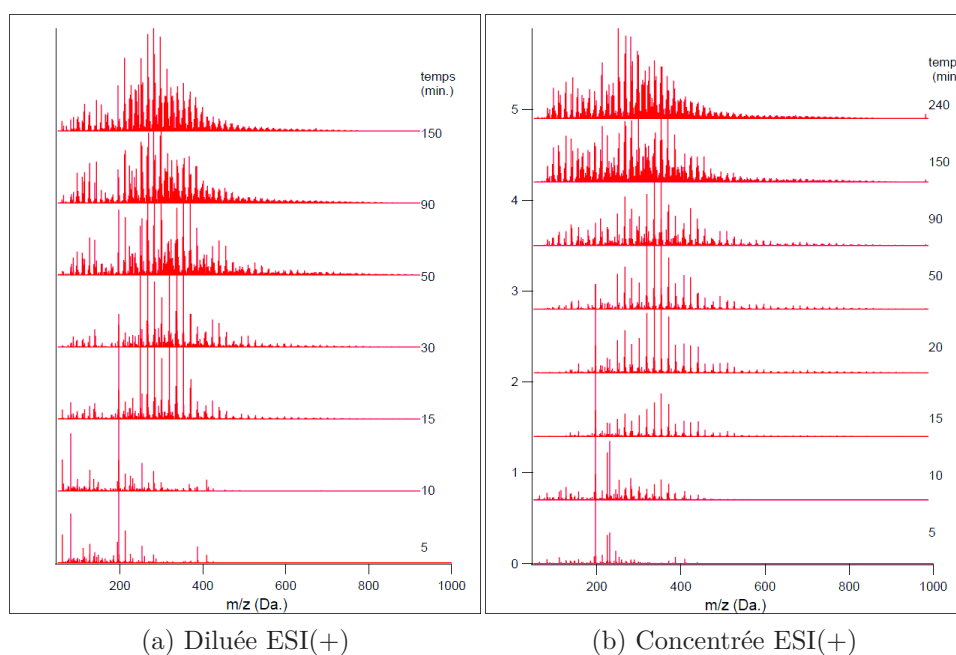


FIGURE 5.3.4: Spectres HRMS des produits de photooxydation de la MACR (5mM, a)) et de la MACR (20mM, b)) en fonction du temps de réaction. ESI(+)

Le but de cette étude HRMS n'est pas une identification exhaustive des spectres, mais plutôt une caractérisation plus globale des oligomères observés. Face à la complexité des spectres de la MACR, la nécessité de rendre plus fluide la manipulation des données s'est imposée. De ce fait, dans la section qui suit, les recherches de séries d'oligomères sont

effectuées parmi les pics spectrométriques identifiés par Attributor sur la gamme 50-500. Ces attributions représentant entre 70 et 95 % de l'intensité totale de chaque spectre. La gamme entre 500 et 1400 Da. présente une moins bonne résolution, et tous les oligomères de cette gamme de masse appartiennent, par définition, à une série détectée sur 50-500 Da.. Enfin, nous avons choisi de concentrer nos investigations sur la série d'échantillons prélevés en condition concentrée (20mM) car les spectres obtenus à cette concentration présentent une intensité de signal plus importante que pour la MACR diluée, ce qui permet une attribution moléculaire plus précise.

De plus, dans le but de caractériser les produits des étapes 2 et 3 de la photooxydation de la MACR, la fraction HULIS<sub>WS</sub> et quelques acides sont mesurés. L'extraction d'HULIS<sub>WS</sub> (Hulis solubles dans l'eau) s'effectue par HPLC-UV/Vis, sur résine DEAE, selon le protocole mis en place au LGGE par [Baduel 09]. La fraction HULIS<sub>WS</sub> est ensuite quantifiée par un analyseur de carbone organique (TOC-Vcsh Shimadzu®). La limite opérationnelle de détection déterminée par [Baduel 09] est de 300 ppbC. Pour nos expériences sur la MACR, nous avons effectué cette extraction pour les deux concentrations de MACR. Alors que l'oxydation de la MVK ne produisait pas d'HULIS, on voit apparaître des HULIS dans nos 2 expériences d'oxydation de la MACR. A partir de ~90 minutes, pour les 2 solutions, la concentration d'HULIS augmente, jusqu'à la fin de l'expérience, atteignant 35 mgC/L pour la solution concentrée et 25 mgC/L pour la solution diluée (figure 5.3.5). Ramenée à la concentration initiale de MACR, cela correspond à des rendements de production de  $7.5 \pm 1\%$  et de  $20 \pm 3\%$  respectivement.

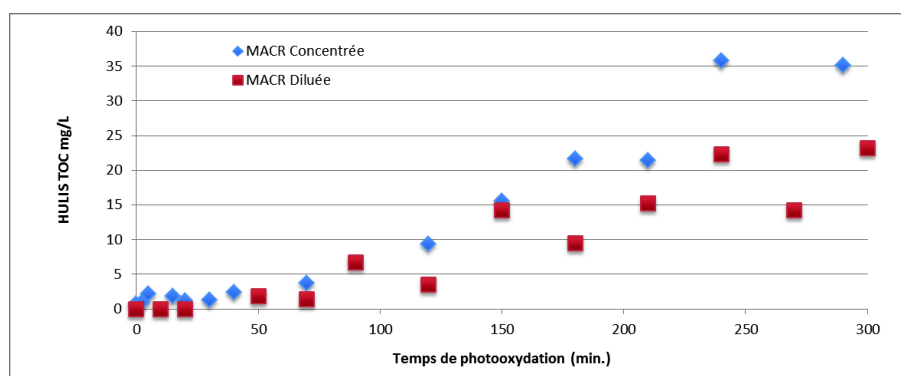


FIGURE 5.3.5: Mesure TOC (Carbone Organique Totale) de l'extraction HULIS sur les produits de la MACR Concentrée.



Enfin, la mesure des acides par HPLC-MS révèle la formation d'acides lactique, glycolique et malonique. L'acide lactique semble être formé plus tôt (phase 2) que les trois autres acides (phase 3). Ces dernières observations montrent donc que MACR et MVK conduisent à des systèmes différents, en effet, nous avons vu que la photooxydation de la MVK ne formait pas d'HULIS.

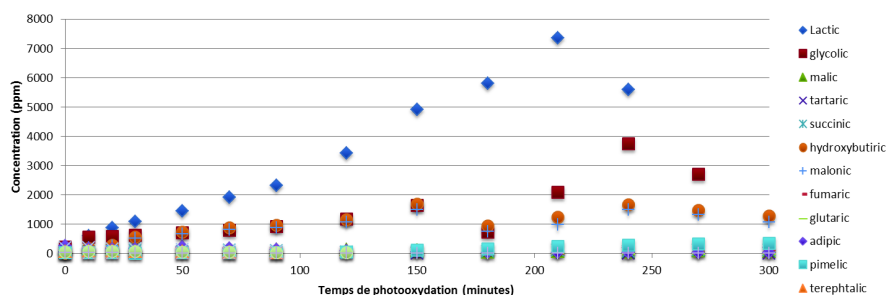


FIGURE 5.3.6: Mesure de la concentration en ppm de quelques acides dans les produits de photooxydation de la MACR concentrée.

### 5.3.2 Caractérisation HRMS des oligomères de la MACR : étude de la phase 2.

Comme pour la MVK, les spectres HRMS de la MACR montrent la formation d'oligomères à haut-poids moléculaire (observés jusqu'à 1400 Da.), mais présentent un nombre de pics spectrométriques largement supérieur (figure 5.3.7). Nous avons vu (§ 5.1.3) que cette différence était sans doute due à la réactivité plus grande de la MACR comparée à la MVK, la première pouvant réagir avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  par abstraction de l'hydrogène du groupement aldéhyde, alors que la seconde ne dispose pas de cette possibilité.

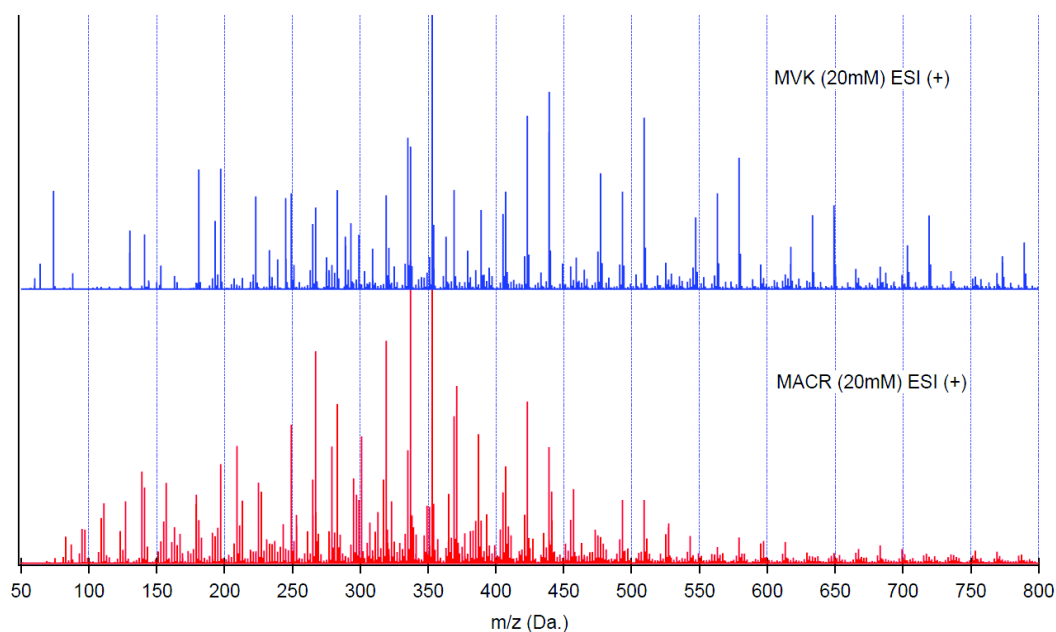


FIGURE 5.3.7: HRMS-ESI(+) de MVK (en haut en bleu, 61.000 points) et MACR (en bas en rouge, 148.000 points), en condition concentrée, après 90 minutes de photooxydation.

Malgré cette différence, les deux molécules présentent la même insaturation en alpha du groupement carbonyle. Comme c'est elle qui est impliquée dans le mécanisme de polymérisation radicalaire invoqué pour la MVK (fig. 5.2.10), celui-ci peut a priori aussi être appliqué à la MACR (figure 5.3.8).

On recherche donc les séries d'oligomères en  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  dans les produits de la MACR (figure 5.3.9). Sur la gamme 50-500 Da., déjà plus de cinquante séries d'oligomères en

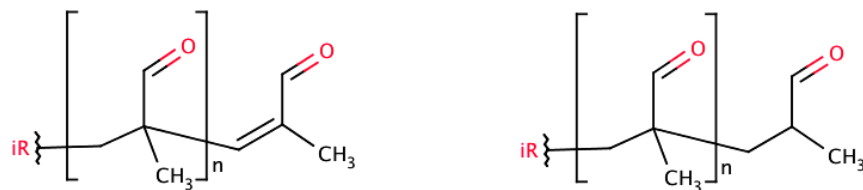


FIGURE 5.3.8: Oligomères résultants du mécanisme radicalaire mis en évidence pour la MVK, appliqué tel quel à la MACR.  $iR^*$  est un radical initiateur, MACR est le monomère de répétition, et  $n$  représente le degré de polymérisation (DP). Comme pour la MVK (cf figure 5.2.9), l'existence de deux séries distinctes de H2 est due à la réaction de terminaison par disproportionation. Structure potentielle d'oligomérisation de la MACR.

$C_4H_6O$ , avec un  $KMD^{C_4H_6O}$  compris entre 20 et 100 microDa., sont détectées à 15 minutes de photooxydation. Après 150 minutes, ce nombre de série dépasse les 120 séries. Des séries avec un  $KMD^{C_4H_6O}$  négatif, jusqu'à -20 microDa. apparaissent au cours du temps (figure 5.3.9d). De 150 à 240 minutes, la phase de vieillissement montre une diminution du nombre de séries, avec un  $KMD^{C_4H_6O}$  compris entre -10 et 120 microDa. (figure 5.3.9f).

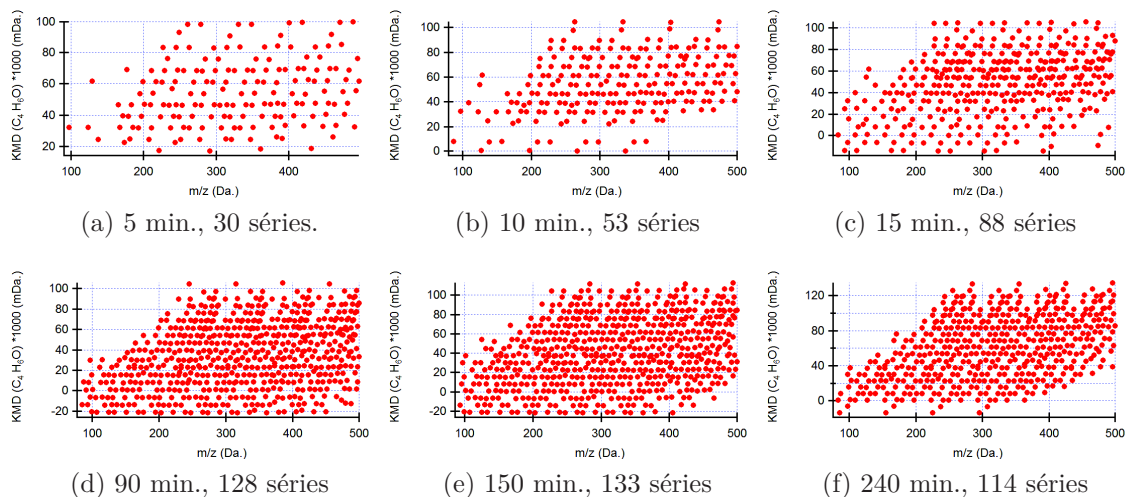


FIGURE 5.3.9: Résultat Sfinder  $C_4H_6O$  des séries dont le DP est supérieur à 4 pour MACR concentrée en ESI(+). Le nombre de séries en  $C_4H_6O$  augmente jusqu'à 150 minutes, et diminue ensuite.

Les séries d'oligomères sont identifiées de manière univoque par la masse exacte et la formule brute de leur élément premier, et grâce au  $\text{KMD}^{C_4H_6O}$  moyen de tous les oligomères de la série. On retrouve la formule brute des premiers éléments des séries connues pour la MVK dans la liste des éléments premiers des séries de la MACR. La totalité des 13 séries de la MVK est en effet détectée dans les produits de la MACR sur des spectres en mode d'ionisation positif, à l'exception de S156 détectée uniquement en ESI(-). L'erreur entre la masse exacte mesurée et la masse calculée des membres premiers est inférieure à 4 ppm, ce qui nous assure la validation des formules brutes proposées pour ces séries d'oligomères en  $C_4H_6O$ .

L'obtention de séries d'oligomères de même formule brute pour les deux isomères permet d'expliquer une fraction des séries en  $C_4H_6O$  de la MACR. Cependant, l'hypothèse d'un même mécanisme d'oligomérisation radicalaire identique pour la MACR ne permet pas d'expliquer la totalité des séries observées en  $C_4H_6O$ . En effet, les séries formées par le mécanisme radicalaire d'oligomérisation de la MVK se retrouvent par paires de jumelles : l'étape de disproportionnation crée une différence de  $H_2$  entre les deux séries jumelles formées (figure 5.3.8). On retrouve cet écart en échelle de Kendrick pour certaines séries obtenues en  $C_4H_6O$  (figure 5.3.10), mais on constate que toutes les séries n'ont pas forcément de jumelle.

Pour tenter de lever les incertitudes sur la structure des oligomères, les échantillons sont caractérisés en RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  selon plusieurs méthodes. L'identification des fonctions chimiques a été menée par l'observation de plusieurs séquences (TOCSY, COSY, HSQC, HMBC, DOSY). Seuls les résultats obtenus par HMBC (Heteronuclear Multi-Bond Corellation) et DOSY (Diffusion Order Spectroscopy) sont présentés ici. La méthode HMBC permet d'observer les couplages nucléaires du proton et du  $^{13}C$  projetés sur deux axes,  $^{13}C$  en ordonnée, et  $^1H$  en abscisse. La séquence DOSY présente la diffusion comme un axe spectroscopique supplémentaire, ce qui permet d'observer le signal RMN  $^1H$  des composés selon leur coefficient de diffusion et donc leur taille. Les spectres RMN ont été effectués pour de nombreux temps de prélèvement, seuls les temps 5 min, 50 min et 180 minutes sont présentés ici. Ces trois temps correspondent en effet aux trois différentes phases déterminées plus haut. Ces résultats RMN montrent des spectres différents selon que l'on caractérise des échantillons de l'étape 1, 2 ou 3. Le spectre de la séquence HMBC pour la MACR à  $t=50\text{min}$ . est présenté sur la figure 5.3.11.

Les fonctions chimiques de la MACR (vinyle :  $H_2C=C$ , carbonyle :  $C=O$ , alkyle :  $CH_3$ )

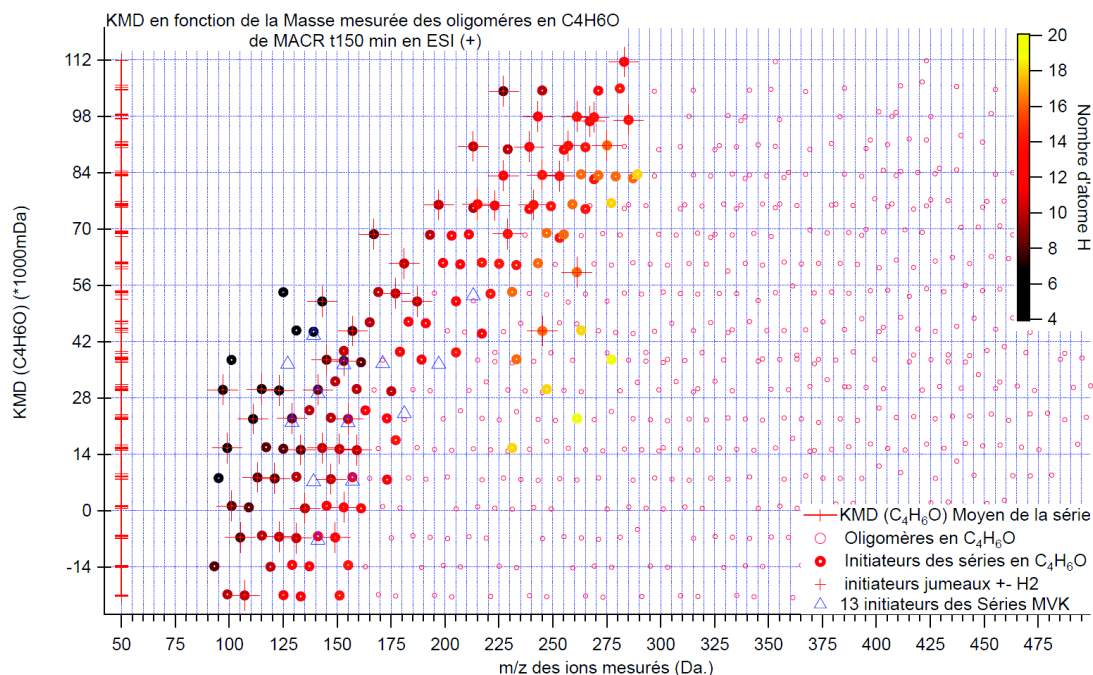


FIGURE 5.3.10: KMD<sup>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</sup> et masse exacte (m/z) des oligomères identifiés et appartenant à une série en C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O détectée à T150 minutes en mode ESI (+). Le KMD<sup>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</sup> moyen des oligomères des différentes séries est représenté à la verticale de la masse 50. L'échelle de couleur du noir jaune représente le nombre d'atome d'hydrogène contenu dans l'initiateur de la série. Les points surmontés d'une croix sont des séries pour lesquelles il existe une jumelle en delta H<sub>2</sub>. Les triangles bleus représentent les 13 initiateurs des séries d'oligomères de la MVK détectés dans les produits de photooxydation de la MACR.

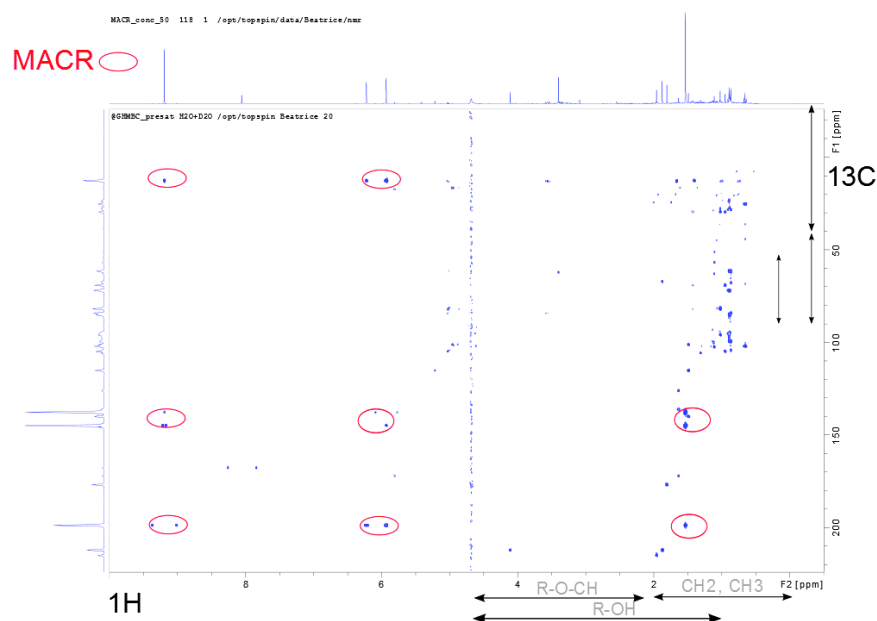


FIGURE 5.3.11: HMBC MACR t=5minutes

sont mises en évidence par les cercles rouges. Les spectres de l'étape 2, pour des temps de 15 à 150 minutes permettent de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le mélange et correspondant donc aux oligomères. Ces tâches disparaissent du signal après 150 minutes, cela correspond également au temps de consommation totale de la MACR. De plus à t=50 minutes, on sait que les oligomères sont formés, et on peut donc tenter de proposer une fonctionnalité pour ces oligomères. Les oligomères formés ne sont donc pas dans la gamme 110 à 160 ppm des alcènes. Cependant, aucun signal d'aldéhyde n'est observé en RMN pour la MACR, or l'oligomère prévu par le mécanisme (figure 5.3.8) porte normalement la fonction aldéhyde de la MACR. On retrouve le signal alkyles ( $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ), indiquant probablement les chaînes oligomériques. Et la RMN montre l'apparition de fonction esters ou éthers, ainsi que de fonctions R-OH, le signal de la cétone étant aussi parfois observé. Il est important de noter que les acides ne sont pas détectables en RMN  $^1\text{H}$  car ils perdent leur proton dans l'eau.

La méthode RMN DOSY permet de faire diffuser « virtuellement » les produits, et d'obtenir des spectres RMN fonction du coefficient de diffusion des molécules analysées. Pour chaque temps on observe alors une distinction entre les produits de petite taille qui apparaissent avec un coefficient de diffusion plus faible que les molécules plus en-

combrantes. La superposition de deux spectres DOSY permet d'apprécier l'évolution de la fonctionnalité du mélange. Le spectre DOSY à  $T=5$  minutes, présente moins de bandes que le spectre DOSY à  $t=50$  minutes (figure 5.3.12). Ce spectre confirme que les oligomères formés sont composés de groupements alkyles et de fonction éther ainsi qu'hydroxyle ( $R-OH$ ), mais qu'ils ne comportent pas de fonction aldéhydique qu'on attendrait entre 9 et 10 ppm sur le spectre  $^1H$ -RMN.

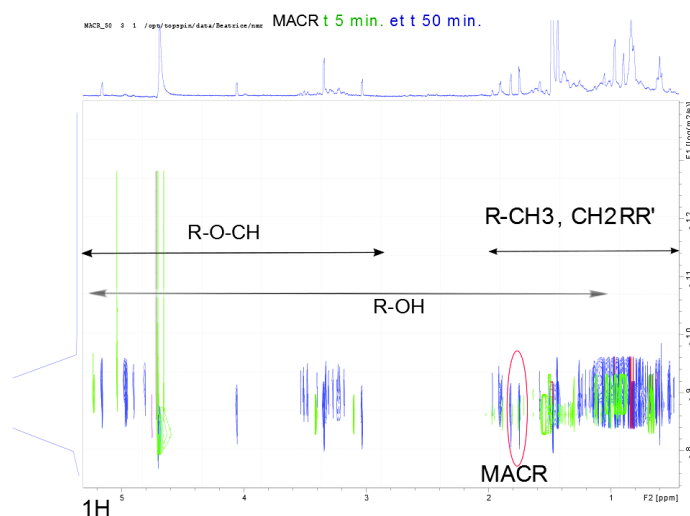


FIGURE 5.3.12: Superposition DOSY MACR  $t=5$ min.(vert) et  $t=50$  min. (bleu)

La superposition des temps 50 et 180 minutes montre l'apparition de larges bandes au temps 180 minutes (figure 5.3.13). Cette observation montre donc que les produits de la phase 2 et de la phase 3 sont très différents. Les produits observés à 180 minutes pouvant correspondre fortement à des HULIS, puisqu'ils sont présents dans le mélange à partir de 90 minutes. En particulier, il semble que le vieillissement des oligomères formés pendant la phase 2 s'accompagne de la formation de fonctions oxygénées de type éther ou alcool.

Afin d'éclaircir le processus d'oligomérisation de la MACR, on peut tenter de proposer une explication à la présence des fonctions éthers et l'absence d'aldéhyde dans nos oligomères de la MACR. Si la polymérisation de la MACR est peu connue, on peut faire un parallèle entre méthacroléine et acroléine. En effet, la structure chimique de la MACR ne diffère de l'acroléine que par un groupement  $CH_3$  supplémentaire sur le carbone n° 2 (figure 5.3.14a). Or, [Delgado 13] montre que l'acroléine polymérise selon plusieurs

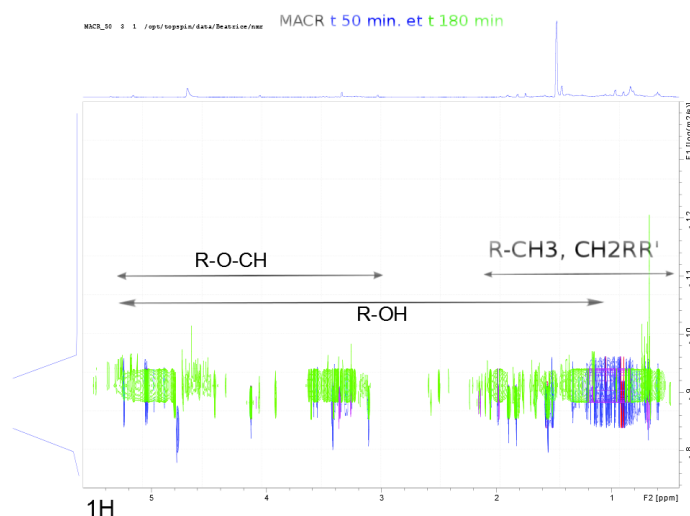


FIGURE 5.3.13: Superposition DOSY MACR t=50min.(bleu) et t=180 min. (vert)

mécanismes : par polymérisation radicalaire sur les carbones 1,2 ou par polymérisation anionique via 3,4 et 1,4. De plus, la polymérisation radicalaire de l'acroléine a été étudiée et montre que les polymères obtenus forment des structures cycliques telles que acetal, hemiacetals et hydrates (figure 5.3.14b) [Slomkowski 98].

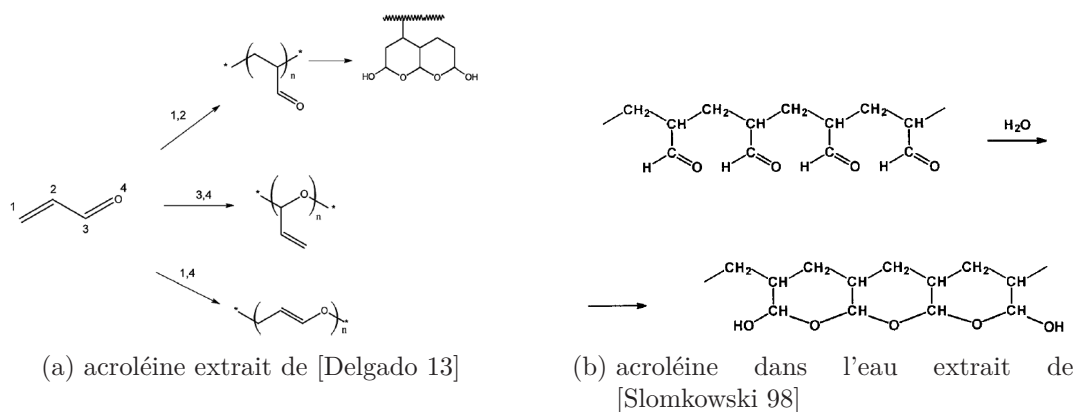


FIGURE 5.3.14: Réactivité de l'acroléine en phase aqueuse.

En effet, la RMN de la MACR montre un signal d'hydroxyles et d'esters ou d'éthers, mais pas d'aldéhyde. Ainsi, on peut donc suggérer qu'il existe un autre mécanisme radicalaire complémentaire pour la MACR, qui forme des cycles et des éthers comme observés par RMN, avec également des groupes hydroxyles en bout de chaîne. A ce



stade, on peut donc proposer que le mécanisme de polymérisation radicalaire mis en évidence pour l'acroléine peut s'appliquer également à la méthacroléine. Ce mécanisme permettrait d'expliquer la présence de série en  $C_4H_6O$  sans série jumelle.

#### D'autres familles d'oligomères

L'intensité totale de toutes les séries d'oligomères en  $C_4H_6O$  ne permet pas non plus d'expliquer la totalité de l'intensité du spectre attribué. Les produits d'oxydation primaire de la MACR sont plus nombreux et plus réactifs que ceux de la MVK. Le mécanisme d'oxydation primaire proposé par [Liu 12c] montre la formation du methylglyoxal, ainsi que des acides oxalique et pyruvique. D'autres produits, primaires ou secondaires, tels que l'acide méthacrylique, l'hydroxyacétone, le formaldéhyde hydraté et l'acide acétique se forment lors de l'oxydation primaire. On identifie la formule brute de la plupart de ces produits d'oxydation parmi les LMWC. Les plus « lourds » d'entre eux HMM (2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde, MW=102g/mol), DHMP (2,3-dihydroxy-2-methylpropanal, MW=104g/mol), PMA (peroxymethacrylic acid, MW=102g/mol), DHMA (2,3-dihydroxymethacrylic acid, MW=120g/mol) ont un poids moléculaire dépassant 100 Da. (figure 5.3.1).

De plus, l'observation en diagramme MDvM des spectres HRMS de la MACR montre que  $C_4H_6O$  est la différence de masse principale du mélange en début de réaction (figure 5.3.15a). En milieu de réaction, on voit clairement apparaître d'autres pentes dont la redondance est non négligeable (figure 5.3.15b). Certaines de ces pentes indiquent des groupements répétitifs correspondant à la formule brute d'un LWMC. Les oligomères de la photooxydation de la MACR semblent se former aussi selon d'autres motifs que  $C_4H_6O$ .

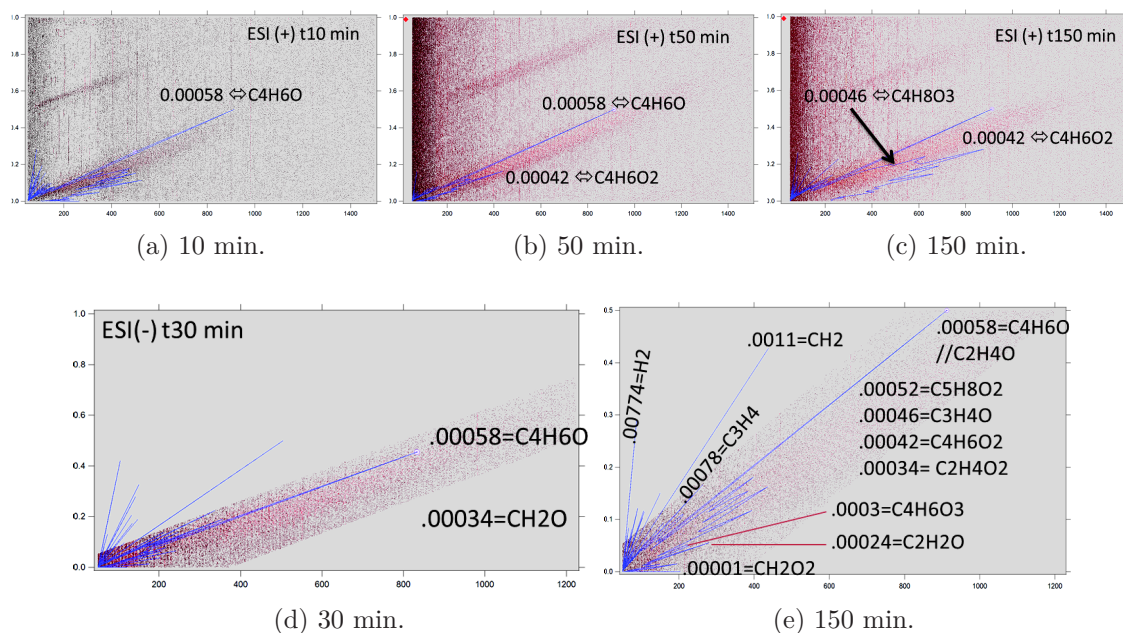


FIGURE 5.3.15: Évolution temporelle de MDvM pour les produits de la MACR en ESI(+) (a, b et c), et en ESI(-) (d,e). La courbe bleue représente l'histogramme des différences de masse les plus redondantes. A partir de 90 minutes, apparaissent de nouvelles pentes témoignant de la formation de séries d'analogues autres qu'en C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O.

L'attribution de ces pentes conduit à l'obtention d'une formule brute qui peut correspondre à un monomère. La détection des séries correspondantes conduit à retenir les sept groupements répétitifs dont les séries représentent une part importante des pics spectrométriques (tableau 5.8).

Le suivi temporel du nombre des familles de séries d'analogues des 7 groupements identifiés montre que l'on retrouve les mêmes familles en condition diluée et concentrée (figure 5.3.16). Pour la MACR concentrée, le nombre de séries augmente jusqu'à 150 minutes, alors que le maximum est atteint entre 50 et 90 minutes en condition diluée. Ces éléments semblent indiquer que des mécanismes d'accrétion s'effectuent à partir d'autres composés que la MACR.

Enfin, l'intensité relative de chacun des types de séries laisse fortement penser qu'il y a copolymérisation. En effet, la somme des intensités relatives des séries dépassent les 100% (figure 5.3.17).

### 5.3 Oligomérisation de la méthacroléine en phase aqueuse

Élément répété	DBE	M exacte	Rang I et #	composé potentiel	MDvM (*1000)
$C_4H_6O$	2	70.0419	1	méthacroléine	0.59
$C_2H_4O_2$	1	60.0211	2	acide acétique	0.35
$C_4H_6O_2$	2	86.036	3	acide méthacrylique	0.42
$C_5H_8O_2$	2	100.052	4	n.a.	0.52
$C_3H_4O_2$	2	72.0211	5	methylgyoxal	0.29
$C_4H_8O_2$	1	88.052	6	n.a.	0.59
$C_4H_8O_3$	1	104.047	7	n.a.	0.45

TABLE 5.8: Liste (non-exhaustive) des monomères des produits de la MACR (n.a. : non attribué). Les monomères sont classés selon la moyenne de leur rang en intensité et en nombre de séries (Rang I et #).

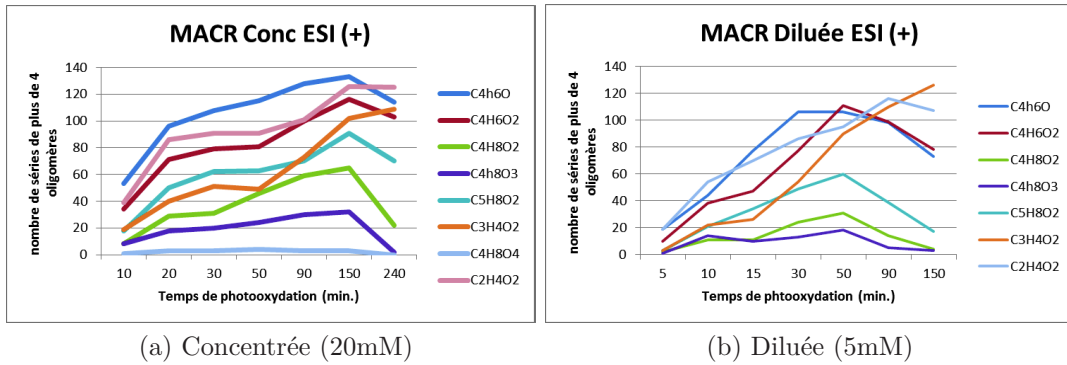


FIGURE 5.3.16: Nombre de séries avec plus de 4 oligomères, pour la MACR concentrée (a) et diluée (b), en fonction du temps de photooxydation.

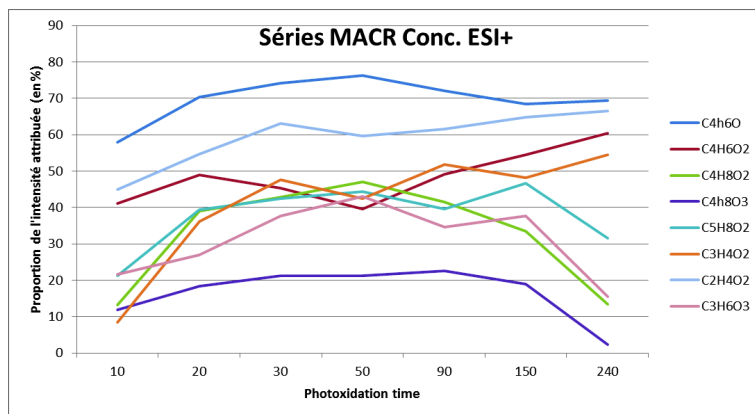


FIGURE 5.3.17: Proportion de l'intensité totale des différentes séries en pourcentage de l'intensité totale du spectre.

Or, si la réactivité de l'acide méthacrylique a rarement été caractérisée en phase aqueuse, des études ont montré que celle du methylglyoxal induisait la formation de séries d'oligomères en  $C_3H_4O_2$  [Tan 12, Altieri 08]. Afin de vérifier si ces séries d'analogues correspondent à des oligomères, on tente de proposer une structure chimique pour ces groupements. De plus, certains de ces groupements sont présents en temps qu'ion dans le mélange. Cela peut donc effectivement être la signature d'oligomères.

Parmi les 7 groupements répétitifs,  $C_4H_6O_2$ ,  $C_5H_8O_2$  et  $C_3H_4O_2$  peuvent présenter une double liaison C=C, car leur DBE est égale à 2, et qu'ils contiennent plus d'un atome d'oxygène. Du fait de cette double liaison (C=C) présente chez certains de ces produits d'oxydation primaire, ceux-ci sont susceptibles de participer en tant qu'initiateurs radicalaires à des mécanismes d'oligomérisation.

- $C_4H_6O_2$  peut correspondre à l'acide méthacrylique qui, comme la MACR, réagirait par oligomérisation radicalaire. Selon le temps de réaction, 19 à 38 % des séries en  $C_4H_6O_2$  présentent leur série jumelle en H2, leur formation peut probablement s'effectuer selon le mécanisme d'oligomérisation de la MVK. Dans ce cas on obtiendrait un oligomère portant une fonction alcool, ce qui semble compatible avec la RMN.
- La formule  $C_5H_8O_2$  possède plus de 60 isomères. Seules certaines de ces structures possèdent une double liaison C=C (methyl methacrylate, acetylctone, ou 2-butanone-methyl ester).
- $C_3H_4O_2$  peut être le methylglyoxal, l'acide 2-propenoïque, ou le propanedial. Or la détection par DNSAOA ne mesure pas d'aldéhyde dans le mélange, et la RMN ne montre pas de signal aldéhydique. L'oxydation par  $OH^\bullet$  du methylglyoxal conduit à la formation d'acides pyruvique, acétique, glyoxilique, succinique et oxalique, et produit des oligomères en  $C_3H_4O_2$  [Tan 10, Lim 05]. Le mécanisme d'oligomérisation par estérification a été mis en évidence par [Altieri 08] pour expliquer ces séries en  $C_3H_4O_2$ . Cette fonction chimique d'ester est concordante avec les observations RMN.
- $C_4H_8O_3$  ne contient pas de double liaison C=C, et peut correspondre à la formule brute du DHMP.
- $C_2H_4O_2$  peut correspondre à acide acétique, à l'hydroxy-acétaldéhyde et au dimère de formaldéhyde.

Si l'on étudie dans le détail l'arrangement de trois différentes familles d'oligomères potentiels, on peut suivre que les pics communs à plusieurs familles existent soit par di-

vergence (X), soit par croisement (Y) (figure 5.3.18). Cette oligomérisation croisée, ou copolymérisation est telle que certaines séries différentes ont des oligomères communs. L'identification moléculaire des premiers éléments des séries et de leur motif oligomérique sont présentés dans le tableau 5.9.

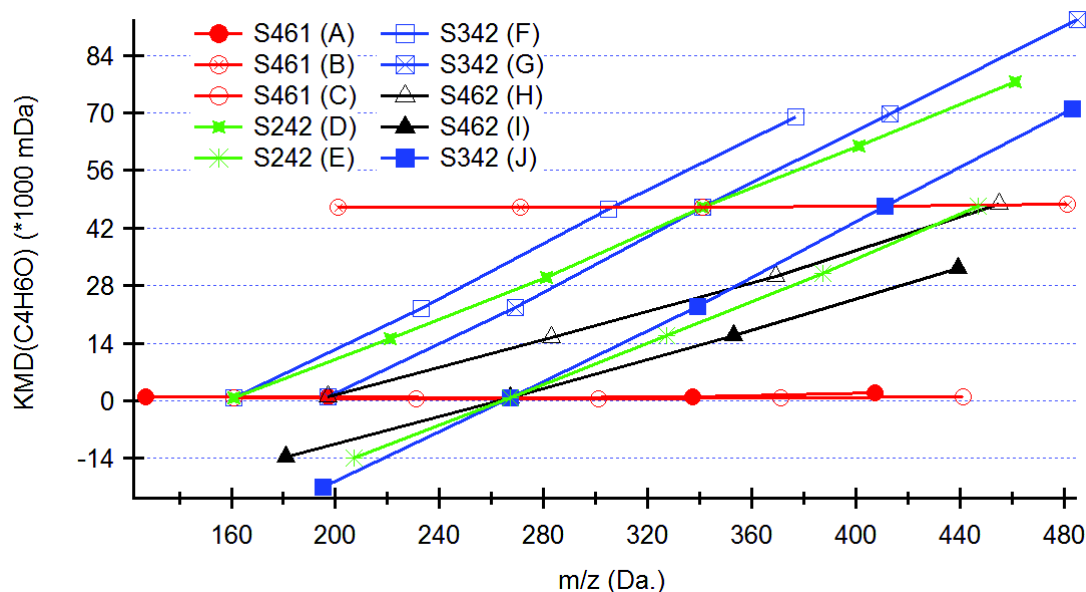


FIGURE 5.3.18: Oligomérisation croisée pour la MACR Concentrée à  $t=50$  min. en ESI+. La formule brute des oligomères est présentée sur le tableau 5.9.

La copolymérisation qui est mise en évidence explique alors une grande partie des oligomères observés. La représentation de toutes les séries de quatre famille oligomériques, en  $C_4H_6O$ ,  $C_3H_4O_2$  et  $C_2H_4O_2$  montre la quantité d'oligomères que l'on peut associer à seulement un élément premier, et plusieurs motifs oligomériques (figure 5.3.19). Cela explique en partie la complexité et la diversité des spectres de la MACR, une caractérisation globale et plus exhaustive permettrait peut-être d'attribuer la totalité du signal HRMS.

1er élément	masse (m/z+)	Formule	Série
I <sub>A</sub>	127.074	$C_7H_{10}O_2$	$C_4H_6O$
I <sub>B</sub>	201.073	$C_7H_{14}O_5$	$C_4H_6O$
I <sub>C</sub>	161.095	$C_{11}H_{12}O$	$C_4H_6O$
I <sub>D</sub>	161.095	$C_{11}H_{12}O$	$C_2H_4O_2$
I <sub>E</sub>	207.137	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_2H_4O_2$
I <sub>F</sub>	161.095	$C_{11}H_{12}O$	$C_3H_4O_2$
I <sub>G</sub>	197.117	$C_{11}H_{16}O_3$	$C_3H_4O_2$
I <sub>H</sub>	197.117	$C_{11}H_{16}O_3$	$C_4H_6O_2$
I <sub>I</sub>	181.122	$C_{11}H_{16}O_2$	$C_4H_6O_2$
I <sub>J</sub>	195.137	$C_{12}H_{18}O_2$	$C_3H_4O_2$

TABLE 5.9: Formule brute des premiers éléments pour plusieurs familles d'oligomères (10 séries), pour la MACR Concentrée à t=50 min. obtenue en ESI+.

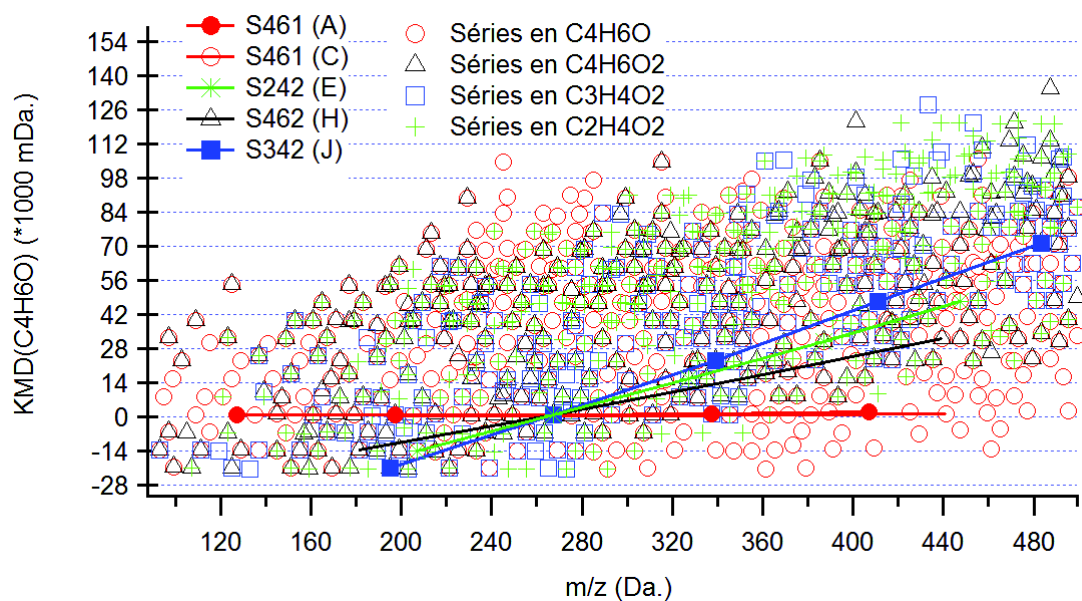


FIGURE 5.3.19: Co-polymérisation observée pour la MACR Concentrée à t=50min., en ESI+.

### 5.3.3 Vieillissement des produits de photooxydation : étude de la phase 3.

Lors du vieillissement contrôlé des oligomères, les spectres HRMS montrent une densification après 90 minutes. En plus des pics majeurs des oligomères, apparaît une grande quantité de pics spectrométriques d'intensité plus faible que l'on observe clairement sur le spectre à  $t=270$  minutes (figure 5.3.20).

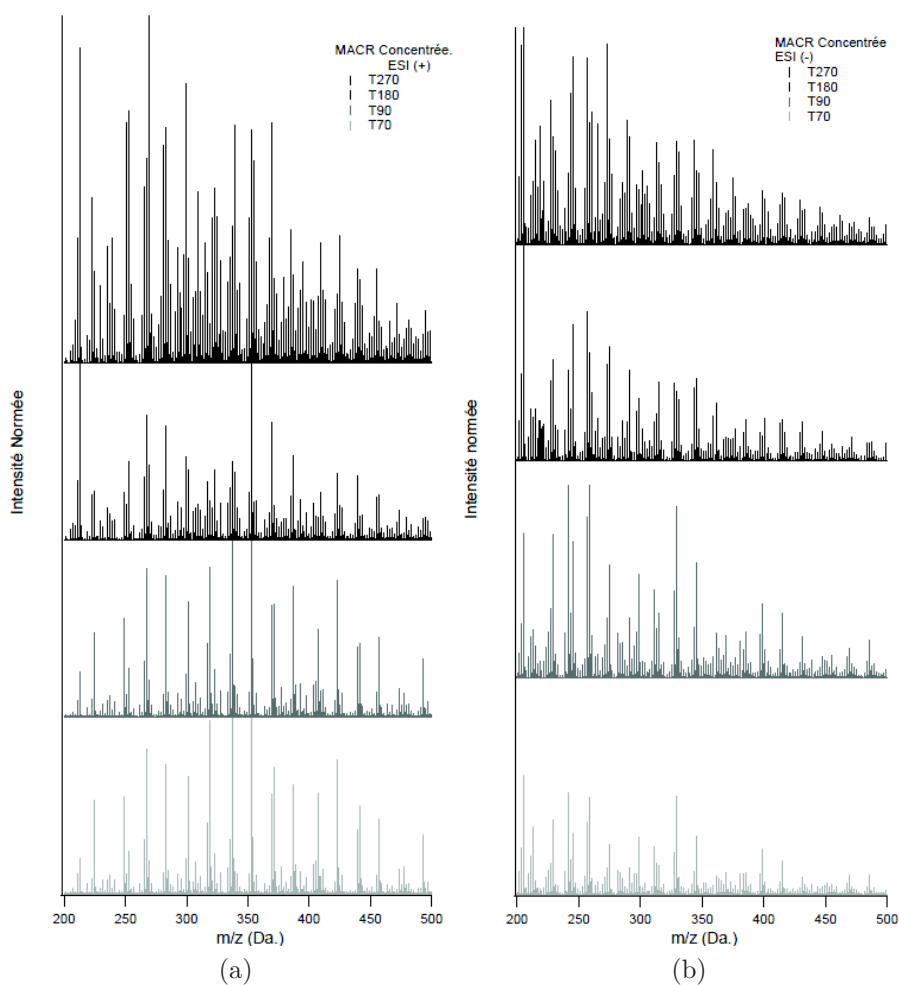


FIGURE 5.3.20: Spectres HRMS du vieillissement des produits de la MACR Concentrée.

Le nombre de séries d'oligomères diminue lors de la troisième phase d'évolution des produits de la MACR. Et on voit apparaître une densification du spectre en même temps.

En effet, les oligomères observés en HRMS montrent des motifs de répétition de masse assez importante (de 60 à 102 Da.), alors que les HULIS semblent montrer des différences de masses relativement plus faible. La présence d'HULIS dans le mélange se traduit par donc par cette densification du spectre de masse. Ces expériences montrent donc qu'il faut distinguer les oligomères des HULIS.

Nous avons donc développé un Index HRMS d'Hulis déterminant la présence ou non d'HULIS dans un spectre de masse. Cet index donne le nombre de différences de masse dont l'occurrence dépasse le tiers de l'occurrence majeure. Cet index donne au final une mesure de la densification du spectre. Des tests effectués sur les occurrences supérieures au quart ou à la moitié de l'occurrence principale montrent que l'Index Hulis, avec un rapport d'un tiers, présente la meilleure corrélation avec le TOC Hulis (figure 5.3.21).

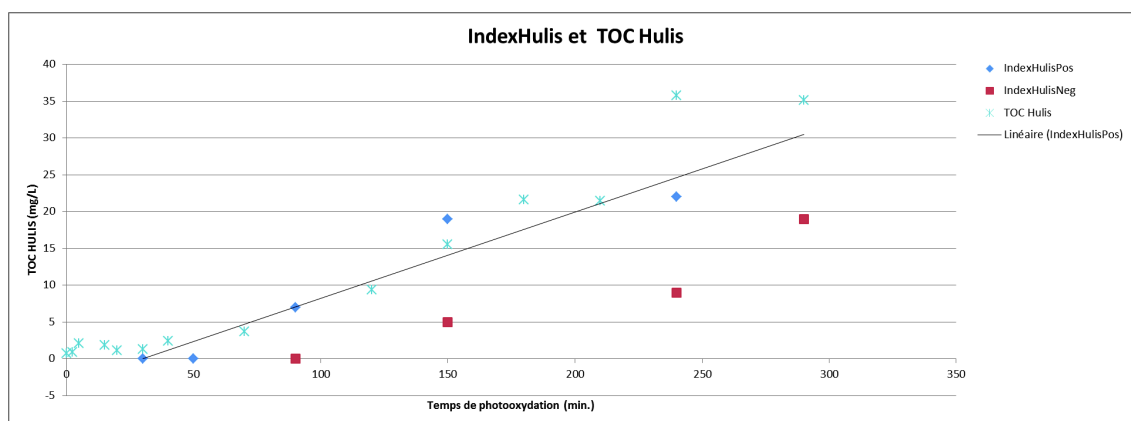


FIGURE 5.3.21: Corrélation entre l'IndexHulis développé par HRMS et la mesure TOC d'HULIS par HPLC-UV/Vis.

Enfin, on remarque que l'apparition d'Hulis par vieillissement des oligomères est synchrone avec la production d'acides. Cette voie de fabrication d'acides en phase aqueuse peut être une source des acides observés dans l'atmosphère. De plus, la caractérisation des produits de la troisième phase de nos expériences par RMN montre que la fonctionnalisation des oligomères et des Hulis est très différente. A notre connaissance, il existe très peu de spectres HRMS de mélange contenant des HULIS, et ceux-ci n'avaient encore jamais été produits en laboratoire.



## 5.4 Enseignements tirés et Conclusion

L'étude HRMS-Orbitrap de la photooxydation de deux isoprénoïdes isomères, la MACR et la MVK, a permis de renseigner sur des problématiques pré-existantes concernant la formation en phase aqueuse d'oligomères précurseurs d'Aérosols Organiques Secondaires. Grâce à sa large gamme spectrale et dynamique, l'ESI-Orbitrap est un très bon outil pour l'étude de ces HMWC. L'injection de composés organiques en phase aqueuse est très efficace, et la très haute résolution massique fournie par les spectres HRMS permet d'identifier une proportion très importante des produits de réaction. L'attribution de plusieurs centaines de formules brutes avec une erreur maximale de 5 ppm assure la validation des identifications proposées. Cependant, quelques biais et points faibles ont dû être contournés : l'ESI-Orbitrap ne fournit que des formules brutes, aussi il n'est donc pas possible d'accéder aux fonctions chimiques des composés. De ce fait, une même formule brute peut correspondre à plusieurs isomères, de fonctionnalité différente. De plus, aucune méthode de séparation n'est postée en amont de l'Orbitrap, il n'est donc pas possible de quantifier les produits observés par HRMS. La tacticité des oligomères ne peut donc pas être mesurée par cette méthode analytique en l'état.

D'une part, le développement d'un outil HRMS (Serial Finder) de recherche de séries d'oligomères a permis de mettre en évidence un mécanisme d'oligomérisation radicalaire sur les produits de MVK. Nous avons montré que cet outil permettait de détecter des séries d'oligomères avec d'autres motifs que  $C_4H_6O$ . Ces motifs oligomériques correspondent à des mécanismes d'accrétion qui n'ont pas pu être totalement explicités, seules quelques hypothèses ont pu être formulées.

D'autre part, le vieillissement contrôlé des oligomères de la MACR a produit des HULIS en laboratoire, et l'étude HRMS de ce vieillissement a permis de développer un Index Hulis dans le but de détecter la signature des HULIS dans un spectre HRMS. Nous avons montré que les oligomères et les Hulis appartenaient à des familles de composés distinctes, mais que le vieillissement des oligomères de la MACR en phase aqueuse formait des Hulis.

Ces travaux appellent à d'autres perspectives, car dans nos expériences prototypes nous n'avons caractérisé que des mécanismes avec un seul composé en présence, mais la réalité implique des mélanges de plusieurs composés en phase aqueuse. Aussi l'étude de

la copolymérisation et des effets de mélange des composés organiques s'avère être une nouvelle problématique.

## Points clés

### Positionnement

- ❑ MVK et MACR sont deux isoprénoïdes isomères qui subissent une oxydation en phase aqueuse. Les produits formés sont des AOS.
- ❑ Le rendement carbone de ces deux réactions d'oxydation sont incomplets, cela laisse supposer qu'il existe donc des produits inconnus et non-identifiés.

### Contributions

- ❑ Mécanisme d'oligomérisation radicalaire de la MVK déterminé par HRMS.
- ❑ La réactivité aqueuse de la MACR est plus intense que la MVK. D'autres mécanismes d'accrétion sont mis en évidence.
- ❑ Production d'HULIS par photooxydation contrôlée de la Méthacroléine en phase aqueuse
- ❑ Développement d'un Index d'HULIS pour les spectres HMRS-Orbitrap.



## **Chapitre 6**

# **Caractérisation HRMS d'aérosol ambiants**

Nous l'avons vu en première partie de ce manuscrit : les composés organiques représentent une fraction importante des constituants de l'aérosol atmosphérique. La composition de cette fraction est mal comprise, principalement à cause de la composition chimique complexe de plusieurs milliers de composés. Actuellement, la spéciation organique moyenne, obtenue par un éventail de méthodes analytiques, ne permet pas de caractériser la totalité de la masse des composés organiques. Ce chapitre présente l'étude de particules ambiantes (fines et ultrafines) collectées lors de campagnes de prélèvement en fond urbain à Grenoble, dans le but d'évaluer dans les capacités de l'ESI-Orbitrap à apporter une caractérisation complémentaire de l'aérosol organique.

Trois types d'échantillons bien distincts sont sélectionnés pour une analyse en HRMS : un échantillon prélevé en été représentant un aérosol a priori plutôt secondaire, ainsi qu'un prélèvement d'hiver caractéristique d'aérosol primaire a priori issu de la combustion de biomasse, tout deux en fond urbain ; le troisième échantillon prélevé en conditions plutôt estivales est typique de sources anthropiques. L'analyse en HRMS de ces échantillons permet d'apporter une caractérisation globale dont les résultats sont mis en regard d'autres types de mesures de l'aérosol organique.

## 6.1 Caractérisation globale

### 6.1.1 Présentation des campagnes de prélèvement

Les deux premières campagnes, CERMO-hiver (du 1er au 16 février 2012) et CERMO-été (2 au 16 mai 2012) ont été effectuées sur le toit de notre bâtiment, qui se trouve en milieu urbain à St-Martin d'Hères (Latitude : 45.19381, Longitude : 5.762554). La campagne CERMO-Hiver a été prélevée dans des conditions de température très froides, lors d'un épisode de pollution atmosphérique. Or, on sait [Favez 10] que dans ce type de condition à Grenoble, la majeure partie de l'aérosol organique est liée au chauffage. La campagne CERMO-été correspond à des températures plus chaudes et à un fort ensoleillement favorisant la photochimie atmosphérique. On s'attend alors à une importance majeure de la production secondaire pour l'AO [El Haddad 13]. La troisième campagne a été prélevée lors d'un programme de plus grande envergure MOCOPO (Mesure et mOdélisation de la COngestion et de la POLLution), à Echirolles (Latitude : 45,150609, Longitude : 5,726969), en bordure de la rocade sud de Grenoble, du 14 au 19 septembre 2011, avec des températures maximales atteignant les 30 °C. Il a été montré que la plus grande partie des émissions est liée au trafic routier [Thèse L. Polo, 2013]. Ces choix de campagnes sont justifiés par le fait que ces prélèvements ont d'autre part été caractérisés au LGGE par la mesure des ions, des métaux et de la spéciation organique, apportant également une attribution de sources.

Pour chaque campagne, nous avons retenu une journée type de 24 h de prélèvement, correspondant dans chaque cas à des conditions atmosphériques relativement différentes (8 au 9 février 2012 pour CERMO-hiver, 10 au 11 mai 2012 pour CERMO-été et du 15 au 16 septembre 2011 pour MOCOPO).

### 6.1.2 Méthodes de prélèvement

Dans le but de collecter des particules atmosphériques, nous avons utilisé deux méthodes de prélèvement : l'une par préleveur DA-80 (Digitel) pour les  $PM_{2.5}$  ou les  $PM_{10}$ , et l'autre par impacteur à grand débit (BGI) pour les particules ultrafines  $PM_{UF}$ .

L'impacteur BGI (figure 6.1.1) est un impacteur multi-étage conçu pour le prélèvement de quantités significatives de particules ultrafines. Les étages de prélèvement ont comme

diamètres de coupure successifs  $10\ \mu m$ ,  $2.5\ \mu m$ ,  $1\ \mu m$ ,  $0.5\ \mu m$ ,  $0.1\ \mu m$ . L'étage final est constitué par un filtre total en quartz et prélève les particules ultra-fines ( $< 0.1\ \mu m$ ). Comme celles-ci contribuent très peu à la masse totale de l'aérosol, il est nécessaire de pomper de très grands volumes. Ceci se traduit par un écoulement très rapide dans les étages précédents, et entraîne des problèmes de rebonds des particules sur un support d'impaction dur. Ceci est évité par l'utilisation de mousse polyuréthane (PUF) comme support d'impaction dans ces 5 étages.

Les mousses PUF sont souvent utilisées pour le prélèvement de Composés Organiques Semi-Volatils (COSV). Dans ce cas, le flux d'air, au préalable dépourvu des particules par un filtre quartz, passe à travers des mousses PUF poreuses où les COSV s'adsorbent. Ici, le flux d'air ne passe pas à travers les mousses PUF, ce qui est censé limiter les phénomènes non souhaités d'adsorption de COSV, lesquels seraient alors responsables d'un artéfact positif éventuellement important sur la mesure des particules. Rappelons qu'on appelle artéfact positif un phénomène non maîtrisé qui augmente artificiellement la mesure [Turpin 00].

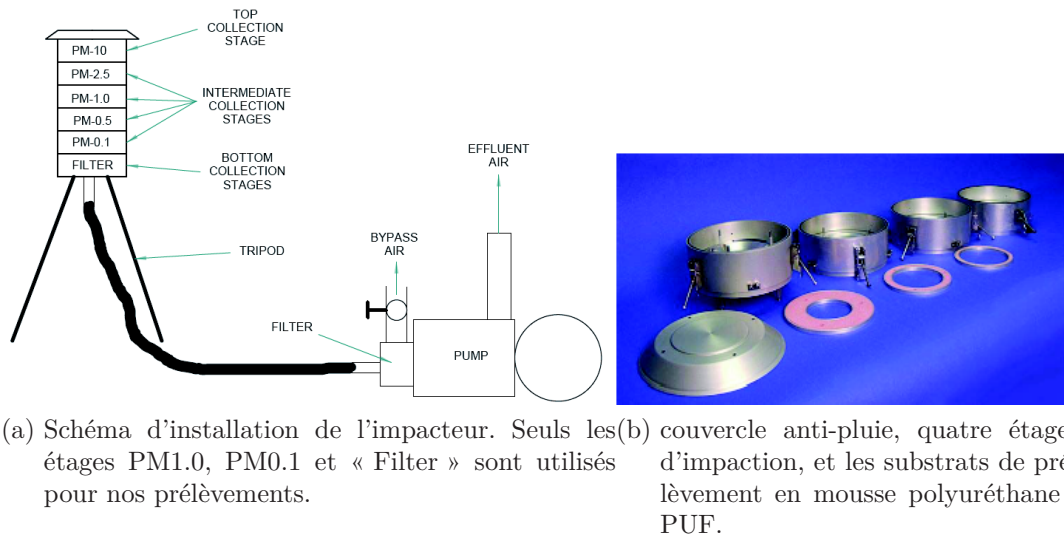


FIGURE 6.1.1: Impacteur cascade à grand volume (BGI).

## Prélèvements

Pour chaque campagne on a donc un échantillon sur filtre de particules fines ( $PM_{2.5}$  ou  $PM_{10}$ ) et de particules ultrafines ( $PM_{UF}$ ). Pour la campagne Mocopo nous avons également des prélèvements de deux « tailles » de particules sur PUF, alors que l'échantillon d'hiver est un composite des deux types de PUF (tableau 6.1). Ces échantillons sur PUF devront être examinés attentivement, à cause du risque d'artéfact positif mentionné plus haut.

	A : Été	B : Hiver	C : Mocopo
Fines (DA-80)	$PM_{2.5}$	$PM_{2.5}$	$PM_{10}$
ultrafines (BGI)	$PM_{UF}$	$PM_{UF}$	$PM_{UF}$
COSV (BGI)		$PUF_{0.1+1}$	$PUF_1 / PUF_{0.1}$

TABLE 6.1: Résumé des prélèvements pour les campagnes A, B et C.

## Méthodes d'extraction

Pour l'analyse de la phase particulaire en HRMS-Orbitap, les composés collectés doivent être extraits du filtre ou de la mousse vers un solvant. Nous avons choisi la méthode ASE (Accelerated Solvent Extraction) pour assurer cette extraction : les filtres et mousses sont extraits pendant cinq minutes dans un mélange dichlorométhane/acétone (1/1, v : v) au moyen d'un appareil d'extraction accélérée par solvant pressurisé (ASE 300, Dionex) à 100°C et 100 bar. Les extraits de solvant sont réduits à un volume de 500µL à l'aide d'un concentrateur (Turbo Vap II), et filtrés à 0,1 µm (Anotop 10–Whatman). Cette méthode piège avec un rendement minimum de 70% toutes les familles de composés organiques : alcanes, hopanes, phtalates, HAP, etc. [Dron 08, El Haddad 09b, El Haddad 11b, Richter 96].

Nous avons choisi cette méthode d'extraction plutôt qu'une extraction par sonication dans l'eau (l'autre méthode classiquement utilisée dans l'équipe) car celle-ci ne s'applique pas aux mousses PUF, et notre objectif était une comparaison des signature HRMS en fonction de la taille de l'aérosol. Quelques tests d'acquisition montrent que le choix de l'ASE favorise l'extraction et l'ionisation des composés particuliers par rapport à une



extraction dans l'eau. En effet, les spectres d'échantillons extraits à l'eau présentent un nombre relativement faible de composés. A intensité de courant ionique égale, la comparaison avec le même échantillon extrait à l'ASE confirme cette observation (figure 6.1.2). L'eau étant un solvant polaire, le rendement d'extraction devient certainement plus faible pour les composés apolaires.

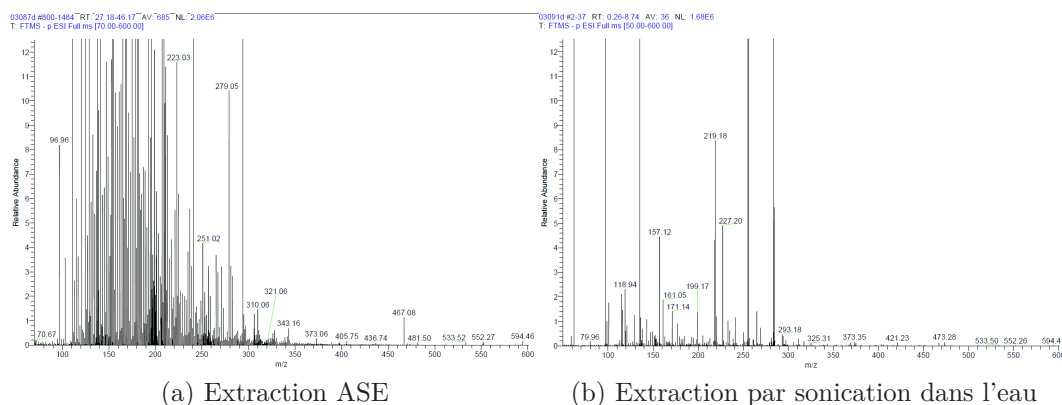


FIGURE 6.1.2: Spectres ESI(-)FTMS d'aérosol ambiant CERMO PM<sub>2.5</sub> Hiver prélevé avec un DA-80. Extraction ASE (a) ou par sonication dans l'eau (b). Le nombre de composés extraits par la méthode ASE est largement supérieur à la méthode de sonication dans l'eau.

### 6.1.3 Étude des bilans de masse

Les bilans de masse moyen sur les campagnes de prélèvement sont établis grâce aux mesures du carbone élémentaire, de la fraction organique, des ions, des métaux et des poussières crustales. La spéciation organique permet de quantifier 86 composés particuliers parmi les familles suivantes : HAP, Acides, monosaccarides anhydres, methoxyphenol, sterol, phtalates, n-alcanes et les hopanes : 86 composés mesurés en spéciation organique. L'établissement du bilan de masse pour ces trois campagnes permet de quantifier la matière particulaire identifiée. On peut ainsi comparer la quantité de matière organique (OM/OC=1.6) à la quantité moyenne en PM<sub>2.5</sub> établie par Atmo-Rhône-Alpes pour ces journées d'étude 6.2. La concentration en particules fines PM<sub>2.5</sub> est largement supérieure en Hiver, à Grenoble. On note également une concentration de particules ultra-fines relativement élevée pour le site CERMO par rapport au site MOCOPO et

à la littérature. Une des raisons est que l'impacteur a fonctionné à un débit plus faible entraînant probablement la collecte d'une fraction de particules de diamètre supérieur à 150 nm.

	CERMO-hiver	CERMO-été	MOCOPO
masse totale PM <sub>2.5</sub> $\mu\text{g.m}^{-3}$	46	10.8	18.9
PM <sub>2.5</sub> identifié $\mu\text{g.m}^{-3}$	33.1 $\pm$ 4.6	6.7 $\pm$ 1.7	13.9 $\pm$ 1.5
PM <sub>UF</sub> identifié $\mu\text{g.m}^{-3}$	8.4 $\pm$ 0.8	2.9 $\pm$ 1.4	3.7 $\pm$ 0.3

TABLE 6.2: Concentrations atmosphériques moyennes des PM identifiées

Le bilan de masse et la spéciation organique du site Cermo-hiver montre que la composition chimique varie peu entre les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>UF</sub>. L'OC et l'EC contribuent plus en masse dans les PM<sub>UF</sub>. Pour les deux tailles de particules, les mêmes composés sont identifiés dans la fraction organique, avec une proportion en monosaccharides anhydres (traceurs de la combustion de biomasse) prépondérante à l'OM pour les UF-PM (42 % pour les PM<sub>2.5</sub> et 57,8 % pour les PM<sub>UF</sub>) (figure 6.1.3).

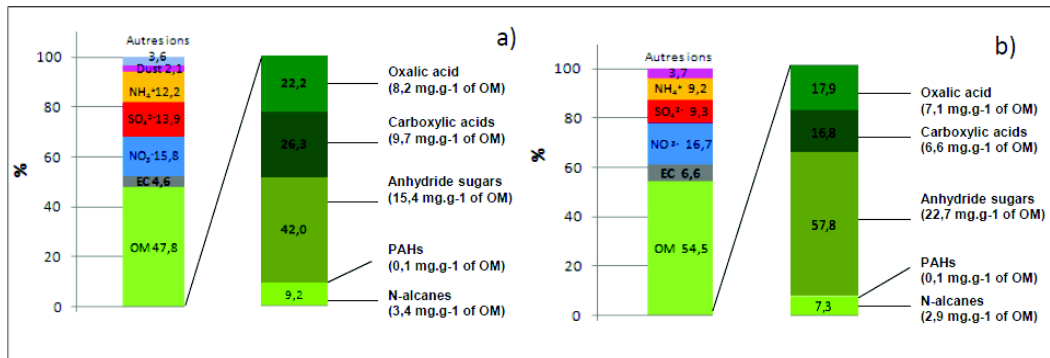


FIGURE 6.1.3: Bilan de masse et spéciation organique de la campagne CERMO-Hiver PM<sub>2.5</sub> (a) et PM<sub>UF</sub> (b)

Pour la composition chimique globale du site CERMO-été, des parts plus importantes d'OM, d'EC et d'ions secondaires sont identifiés sur le profil chimique des PM<sub>UF</sub> par rapport à CERMO-hiver. La fraction carbonée (OM+EC) représente 77,5 % de la masse identifiée des PM<sub>UF</sub> et 68,7 % de celle des PM<sub>2.5</sub> (figure 6.1.4). Le dust représente 15,5 % de la masse identifiée des PM<sub>2.5</sub> pour le site de fond urbain au printemps soit presque un ordre de grandeur plus grand qu'en hiver. La spéciation organique totale n'a pas pu

être réalisée, cependant la concentration des monosaccharides anhydres a été fournie. Elle s'étend de 7,78 à 8,06 mg.g-1 d'OM pour les PM<sub>2.5</sub> les PM<sub>UF</sub>, respectivement, soit moindre qu'en hiver.

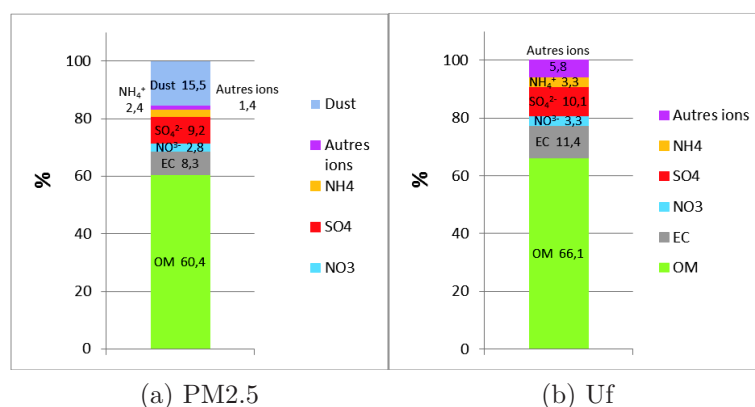


FIGURE 6.1.4: Bilan de masse de la campagne CERMO-Eté PM<sub>2.5</sub> (a) et Uf (b)

Enfin, le site de prélèvement de la campagne MOCOPO caractérise un milieu impacté par les activités urbaines et plus particulièrement par des émissions véhiculaires. Le bilan de masse sur les PM<sub>10</sub> et PM<sub>UF</sub> montre une plus grande variabilité entre les PM<sub>10</sub> et les PM<sub>UF</sub> que pour les campagnes CERMO. Concernant la spéciation organique, la majeure partie mesurée dans les PM<sub>10</sub> sont des alcanes (61,1 % de la masse d'OM identifiée), suivis par l'acide oxalique (18,6 % de la masse d'OM identifiée) et les autres acides carboxyliques (15,7 % de la masse d'OM identifiée) (figure 6.1.5). Les PM<sub>UF</sub> quant à elles, sont en majorité composées d'acide oxalique (36,7 % de la masse d'OM identifiée) et d'autres acides carboxyliques (39 % de la masse d'OM identifiée). Contrairement aux PM<sub>10</sub>, les hopanes n'ont pas été identifiés dans la fraction ultrafine, mais des monosaccharides anhydres sont présents (6,8 % de la masse d'OM identifiée).

Les résultats de ces bilans de masse confirment donc notre choix d'échantillons prélevés en fond urbain dans des conditions distinctes. Cermo-Hiver correspond bien à une situation où l'aérosol est majoritairement primaire et issu de la combustion de biomasse, alors qu'en été on observe un aérosol plutôt secondaire. La proximité routière du site Mocopo fait que l'aérosol prélevé est typique de sources anthropiques.

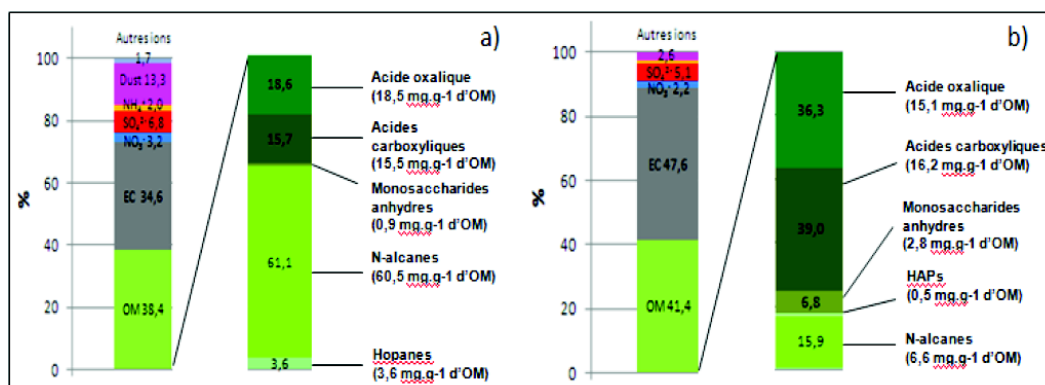


FIGURE 6.1.5: Composition chimique globale et spéciation organique sur le site MO-COPO des PM<sub>10</sub> (a) et des PM<sub>UF</sub> (b)

## 6.2 Caractérisations moléculaires d'aérosols urbain

### 6.2.1 Caractérisation par HRMS

Les analyses de ces échantillons en FTMS-Orbitrap sont réalisées en mode d'ionisation positif et négatif, sur les gammes de masse 50-300 et 150-1500 Da.. L'observation des spectres obtenus permet de concentrer les interprétations et les attributions moléculaires sur les acquisitions de 50 à 300 Da. (figure 6.2.1). Ce domaine de masse regroupe la quasi-totalité des composés organiques observés. Ainsi, pour les PM<sub>10</sub>, les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>UF</sub>, on a accès à l'identification moléculaire d'un ensemble de composés organiques, extraits de la phase particulaire et semi-volatile de l'aérosol, prélevés en été et en Hiver, à Grenoble.

Cependant quelques problèmes freinant ou bloquant l'attribution automatique ont été mis en évidence, du fait des interférences et de la présence de polluants dans ces spectres. L'étude HRMS-Orbitrap des extraits d'aérosols ambiants ne permet donc de connaître la composition chimique que d'une relativement modeste fraction du signal obtenu.

Face à la complexité des spectres HRMS, l'attribution moléculaire est effectuée sur les 400 composés les plus intenses. Les attributions automatiques en C,H,O,N,S sont générées par Contributor avec les groupements et leur contrainte présentés dans le tableau 6.3.

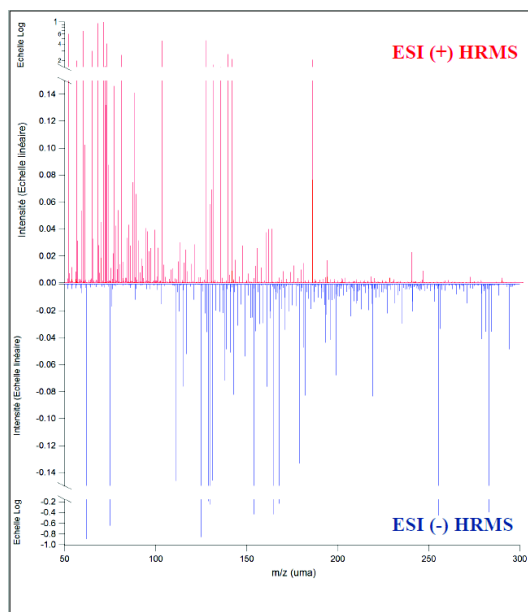


FIGURE 6.2.1: Spectres FTMS-Orbitrap Hiver PM2.5 extraits à l'ASE, obtenus selon les deux modes d'ionisation. L'ionisation négative présente très peu de pics spectrométriques en dessous de 100 Da..

Groupelement	C	O	Na	NH	S	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
Masse exacte (Da.)	12	15.9949	22.9897	15	32	14.0156	15.0234	16.0313
Contrainte	1000	100	1 OU 0	7	7	100	100	100

TABLE 6.3: Récapitulatif des groupements utilisés pour attribuer les pics spectrométriques en C,H,O,N,S. Le groupement sodium (Na) n'est utilisé qu'en mode d'ionisation positive pour attribuer les adduits sodés.

En moyenne sur tout les spectres, parmi les 400 pics centroïdes les plus intenses, on identifie plus de composés en ionisation négative (320 par spectre) qu'en ionisation positive (250 en moyenne). La somme des intensités spectrales des composés identifiés représente entre 20 et 47 % de l'intensité totale du spectre sur 50-300 Da., selon le mode d'ESI. L'étude des deux modes est nécessaire, car seulement 15 à 40 % des attributions leur sont communes.

Pour un des spectres (campagne MOCOPO, PM<sub>10</sub> en ionisation positive), il y avait une part importante du signal entre 300 et 600 Da. Ce spectre a donc fait l'objet d'une attribution spécifique entre 300 et 600 Da.. Sur les 300 pics attribués sur 50-600 on

retrouve les mêmes proportions pour les sous-groupes CHO, CHON, CHOS et CHONS que pour ceux attribués sur 50-300 Da.. La comparaison des diagrammes MDvM pour le même échantillon sur 50-300 Da. et 50-600 Da. montre que l'on retrouve les mêmes différences de masses en C,H,O,N et S (figure 6.2.2). Les MDvM montrent des différences de masse redondantes en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et +O-HS, et -CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>. Les pentes récurrentes se retrouvent avec des intensités similaires, ou au moins dans le même ordre de récurrence, ce qui montre que les spectres 50-300 et 50-600 Da. ont les mêmes caractéristiques spectrales.

Enfin, on retrouve des fragments de séries d'analogues en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O sur les spectres 50-300. Cependant, notre outil de détection de séries n'a pas permis de reconstituer des séries d'analogues complètes, celles-ci étant alors trop faible nombre.

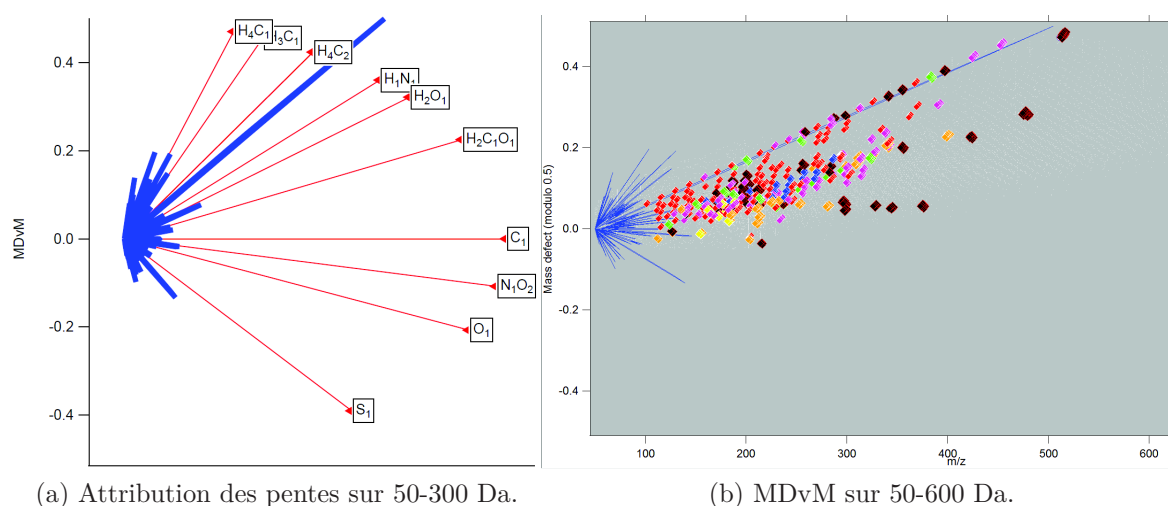


FIGURE 6.2.2: Attribution moléculaire des 300 composés les plus intenses en CHONS sur 50-600 de PM10 ESI(-). En bleu la représentation des écarts de masses redondants

Les formules brutes des composés identifiés sont classés en 4 sous-groupes selon leur composition : CHO, CHON, CHOS, CHONS (figure 6.2.3). La comparaison de ces proportions pour tous les échantillons selon la polarité de l'ESI montre que l'ionisation positive favorise les composés en CHON. Les CHO sont légèrement favorisé en ESI(-), ainsi que les composés en CHONS. Les CHOS sont clairement favorisés en ionisation négative. De plus, selon la valeur de l'index d'aromaticité défini comme  $AI = (1 + C - O - S - 0.5H) / (C -$

O-S-N), on classe également les composés en groupes aliphatiques ( $AI < 0.5$ ), oléfiniques ( $0.5 < AI < 1$ ), ou aromatiques ( $AI > 1$ ). Les composés aliphatiques ont une structure acyclique en chaîne linéaire. Les composés oléfiniques sont caractérisés par la présence d'au moins une double liaison. Les composés aromatiques comportent quant à eux un ou plusieurs cycles. Aucune dépendance notable de ces groupes à l'ionisation n'est observée.

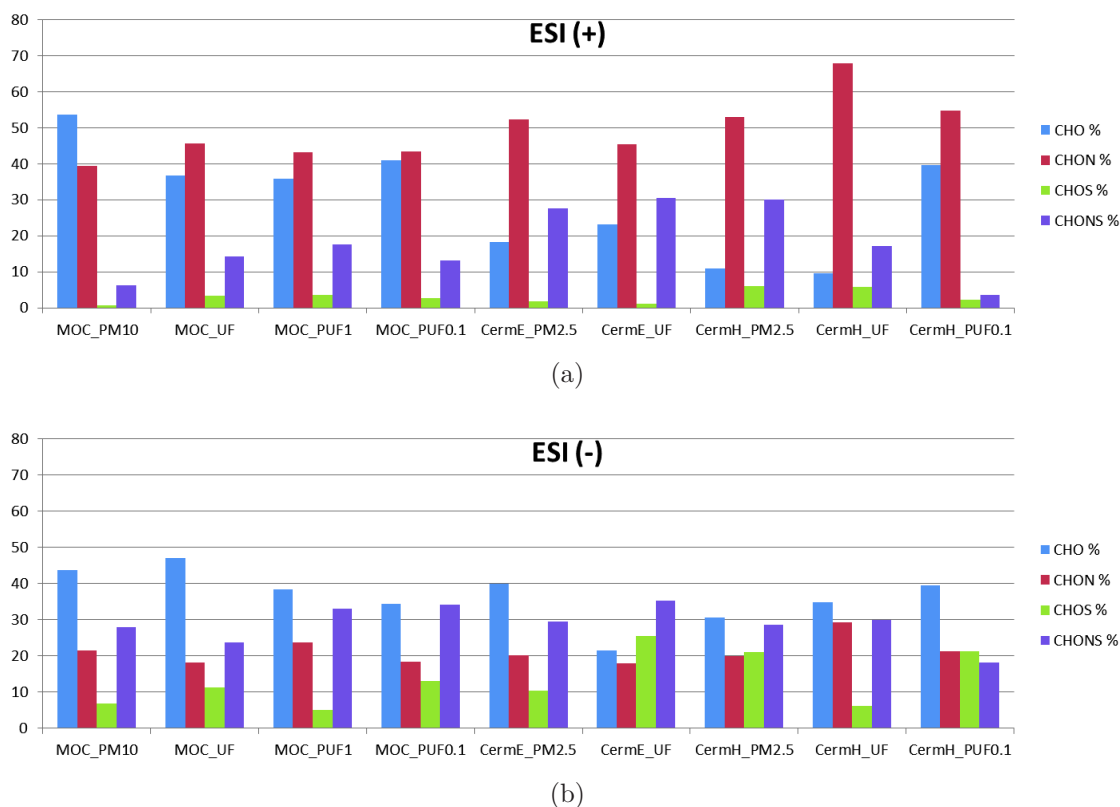


FIGURE 6.2.3: Contribution relative des sous-groupes CHO, CHON, CHOS, CHONS par rapport au nombre total d'attributions pour les campagnes MOCOPO ( $PM_{10}$ ,  $PM_{UF}$ , PUF 0.1 et 1), CERMO-été ( $PM_{2.5}$  et  $PM_{UF}$ ) et CERMO-Hiver ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_{UF}$  et  $PUF_{0.1}$ ).

Le résultat de l'attribution de chaque échantillon est présenté par une analyse visuelle. Ces graphiques permettent d'obtenir l'index d'aromaticité (AI), l'équivalent en double liaison (DBE), mais aussi O/C, H/C, N/C, O/S, O/N, en fonction de la masse ou du nombre de carbone par exemple. Quelques figures sont présentées dans les sections suivantes, mais l'intégralité de ces résultats est fournie en Annexe.

### 6.2.2 Évolution saisonnière

En moyenne, les spectres HRMS d'été présentent de plus nombreux composés qu'en hiver. De même, parmi les pics les plus intenses, on attribue plus de composés en été qu'en hiver. La distribution des groupes CHO, CHON, CHOS, CHONS est très variable d'une saison à l'autre et selon la polarité d'ionisation (figure 6.4).

Taille	PM <sub>2.5</sub>		Uf	
Ionisation	ESI(+)	ESI(-)	ESI(+)	ESI(-)
été				
hiver				

TABLE 6.4: Composition en pourcentage du nombre total de composés identifiés par attribution moléculaire HRMS-ESI(+/-).

Sur tous les spectres attribués on note que 10 à 43% des attributions sont uniquement en CHO, mais avec une prédominance en été. De plus, les échantillons d'été pour les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>UF</sub> présentent un plus grand nombre de composés ( $C > 10$ ) avec un DBE  $> 8$  (figure 6.2.4). Le calcul des ratios moyens H/C en fonction de O/C pour les échantillons du site Cermo et selon les deux modes d'ESI, en PM<sub>2.5</sub> et en PM<sub>UF</sub> est compris entre 1.5 et 2 pour H/C et entre 0.2 et 0.8 pour O/C. On note un O/C plus élevé pour les échantillons d'hiver, alors que H/C est plus grand en été (figure 6.2.5b). Cela est concordant avec l'observation de la DBE plus élevée en été qui correspond à une plus grande proportion d'insaturés.

De plus, pour les PM<sub>2.5</sub>, en ionisation négative, l'index d'aromaticité moyen (AI) est plus grand en hiver ( $AI_{\text{hiver}} = 0.808$ ) qu'en été ( $AI_{\text{été}} = 0.66$ ). Cette différence est inversée pour la fraction ultrafine ( $AI_{\text{hiver}} = 0.56$ ;  $AI_{\text{été}} = 1.01$ ) (figure 6.2.5).

Concernant les composés soufrés, on note un rapport O/S en général plus élevé en été qu'en hiver (ici 2.55 en hiver et 2,69 en été, en PM<sub>2.5</sub>, et cela est plus marqué dans les ultrafines 1.69 en, hiver et 2.39 en été). Dans une molécule organique le soufre peut



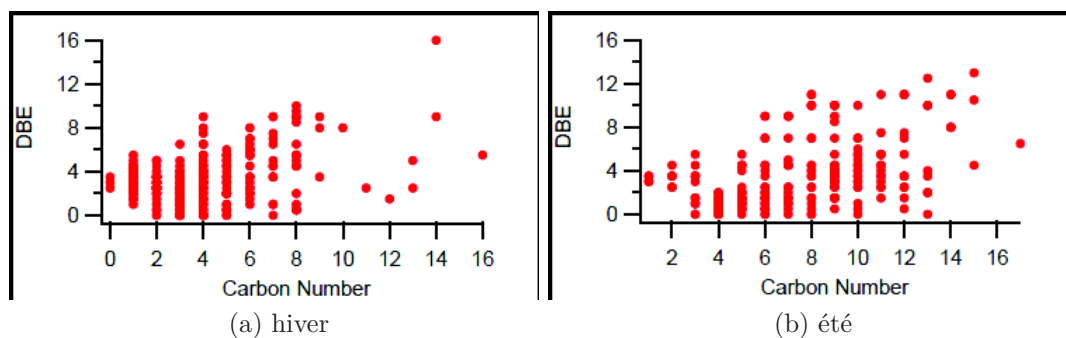


FIGURE 6.2.4: DBE en fonction du nombre de carbone, pour les  $PM_{2.5}$  en ESI(+), en hiver (a) et en été (b). En été on observe des composés en  $C > 8$  non identifiés en hiver.

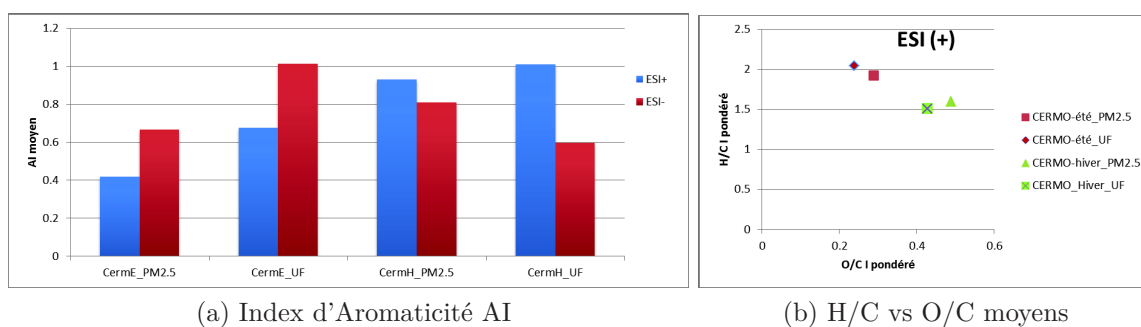


FIGURE 6.2.5: Index d'aromaticité, et ratios H/C et O/C moyens des composés identifiés, en été et en hiver, pour les  $PM_{2.5}$ , et les  $PM_{UF}$ .

être sous forme de sulfure organique ( $\text{RSR}'$ ), de sulfone ( $\text{R}(\text{SO}_2)\text{R}'$ ) ou sous forme de sulfate ( $\text{RSO}_4\text{H}$ ). Un rapport O/S faible indique nécessairement la présence de sulfures alors qu'un rapport supérieur à 2 est compatible avec des sulfones (mais également avec des sulfures oxygénés, ce qui est peu probable). Enfin, un rapport  $\text{O/S} \geq 4$  marque des sulfates (ou des sulfures ou des sulfones dont des oxygènes feraient des liaisons avec des carbones). Un rapport O/S important indique des particules préférentiellement d'origine secondaire. Elles sont formées dans l'atmosphère à partir de composés gazeux grâce notamment à des processus de photochimie. L'oxydation des composés intervient au cours du vieillissement des aérosols. On observe donc la présence de particules secondaires plus importantes l'été ainsi qu'une prédominance de particules primaires l'hiver (figure 6.2.6).

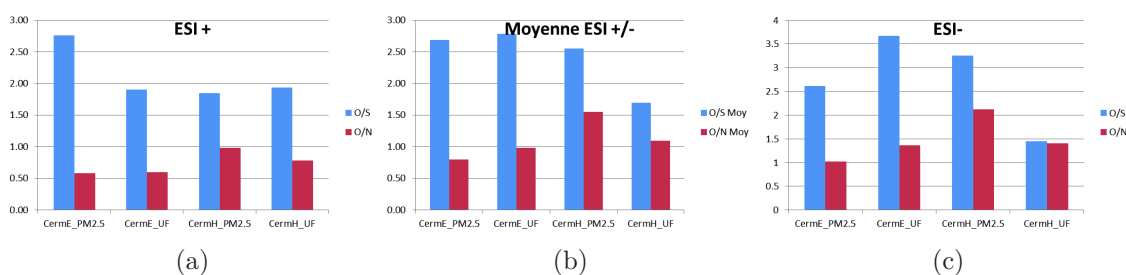


FIGURE 6.2.6: Rapport moyen O/N (bleu) et O/S (rouge), en ESI+ (a), ESI-(c), et (b) leur moyenne pour CERMÉ été et hiver, PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>UF</sub>.

L'analyse des composés azotés montre un rapport O/N moyen supérieur en hiver : 1.55 et 1.0 en hiver contre 0.80 et 0.98 en été, pour les PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>UF</sub> respectivement. Un rapport  $\text{O/N} \geq 3$  peut suggérer des molécules comportant des nitrates. En effet, le nombre d'oxygène calculé correspond au nombre total d'oxygène. Ces derniers seraient alors davantage présents en hiver ce qui est un résultat étonnant car les nitrates sont des particules plutôt secondaires. On s'attendrait donc à les détecter davantage en été. Pourtant cette observation est cohérente avec les bilans de masse présentés plus haut. Cette situation s'explique probablement par le fait que la campagne Cermo-Hiver a été effectuée lors de températures très froides certes, mais avec une radiation solaire non-négligeable, et de surcroît lors d'une épisode de pollution intense aux particules fines.

### 6.2.3 Comparaison en taille

De manière globale sur les deux campagnes Cermo on observe très peu de différence. Afin d'obtenir d'éventuelles tendances dans l'évolution de la composition chimique des prélèvements, les résultats des attributions ont été moyennés et rapportés au nombre total de composés attribués selon les deux modes d'ESI.

La comparaison en taille montre une plus grande proportion en composés CHON dans la fraction ultrafine d'hiver. Parmi toutes les tailles on observe également la présence d'amines par l'accroissement de N/C et de H/C. Par rapport aux  $PM_{2.5}$  et à l'été, c'est également la fraction ultrafine hivernale qui présente la plus grande proportion de composés azotés (CHON + CHONS) (tableau 6.5). En moyenne, on observe dans les  $PM_{UF}$  des composés azotés avec  $O/N > 4$  et allant jusqu'à  $O/N > 8$ . Ces composés sont moins nombreux en  $PM_{2.5}$ . On retrouve donc une prépondérance des nitrates potentiels ( $O/N > 3$ ) en hiver dans la fraction ultrafine. Ce résultat est en accord avec les spéciations été et hiver obtenues par les méthodes analytiques traditionnelles.

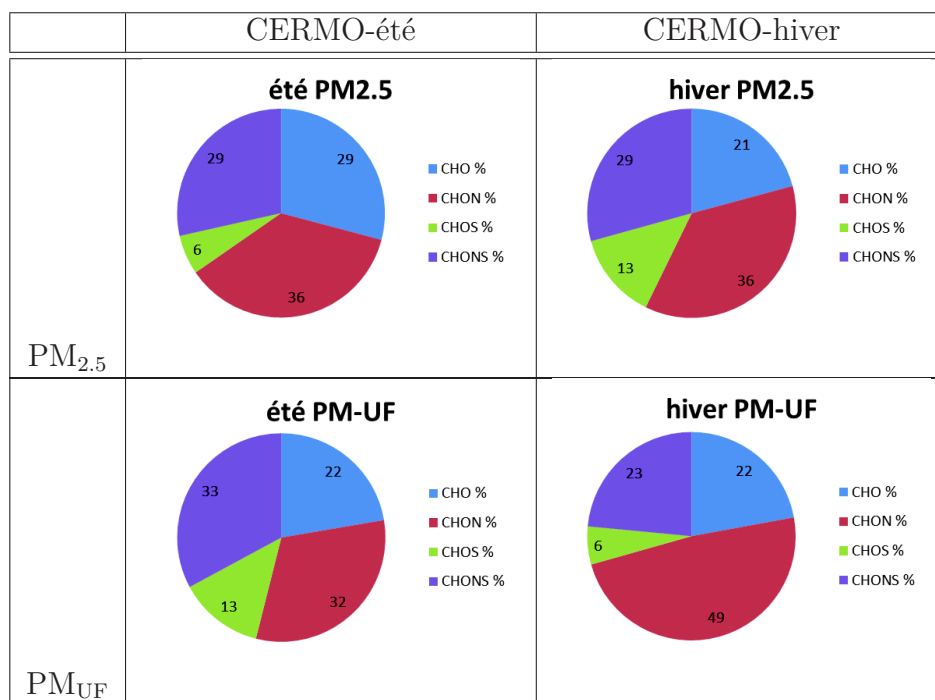


TABLE 6.5: Moyenne ESI +/- des proportions obtenues par attribution.

D'une part on observe une inversion de la composition relative des  $PM_{2.5}$  et des  $PM_{UF}$

en été et en hiver. En hiver les composés CHOS observés sont plus nombreux dans la fraction  $PM_{2.5}$  que dans l'ultrafine, alors qu'en été le nombre de CHOS est plus important dans la fraction ultrafine. On remarque de plus qu'en été la proportion de CHO représente 29 % des attributions en  $PM_{2.5}$  contre 22 % pour les  $PM_{UF}$ .

La fraction ultrafine estivale contient plus de composés soufrés (CHOS, CHONS) avec un ratio O/S supérieur à 4 que la fraction ultrafine hivernale. De même, on peut ajouter par le calcul de l'Index d'aromaticité que les composés Aromatiques sont plus présents en hiver en  $PM_{2.5}$  et dans les ultrafines en été. Ces alternances observées au niveau moléculaire sont également à mettre en parallèle avec les bilans de masse obtenus. Ceux-ci montrent en effet que si en hiver et en été, l'OC et l'EC contribuent plus en masse dans les  $PM_{UF}$ , la fraction ionique est relativement plus importante dans les  $PM_{2.5}$  que dans les  $PM_{UF}$  et cette situation est inversée en été.

Enfin, l'observation des attributions chimiques des COSV recueillis sur les PUF sur la campagne Cermo-hiver, montre un plus grand nombre de composés dont le nombre de carbone est supérieur à 8 ( $C > 8$ ) dans les PUF 0.1 et 1 que dans les  $PM_{2.5}$  et  $PM_{UF}$ . Les PUF présentent le rapport O/C le plus faible des trois tailles de particules, mais nous l'avons vu plus haut, cette classe de composés est celle qui est susceptible d'apporter le plus gros artéfact de prélèvement.

#### 6.2.4 Caractérisation d'aérosol de bord de route : Mocopo

La composition moléculaire du site Mocopo présente la plus grande proportion en CHO, de 38 à 62 % selon la taille et le mode ESI, alors qu'on mesure 27 à 37% et 16 à 43 % pour les campagnes Cermo été et hiver, respectivement (tableau 6.6). De plus, on note que l'indice d'aromaticité moyen des composés attribués évolue entre 0.30 et 0.60 pour le site Mocopo, alors qu'il atteint entre 0.41 et 0.90 et entre 0.4 et 0.9, sur le site Cermo été et hiver respectivement (figure 6.2.7).

Sur le site Mocopo, la proportion en CHO est plus importante en  $PM_{10}$  qu'en  $PM_{UF}$ , cela est concordant avec les mesures de N-alcanes du bilan de masse. De même, on observe plus d'insaturés en  $PM_{UF}$  et PUF qu'en  $PM_{10}$ . Cette observation peut éventuellement s'expliquer par une grande proportion en acide oxalique et carboxyliques dans la spéciation organique de la fraction ultrafine. Enfin, la proportion d'aliphatique est plus importante sur MOCOPO (38 à 62 % contre 17 à 43 % pour site Cermo). Cette

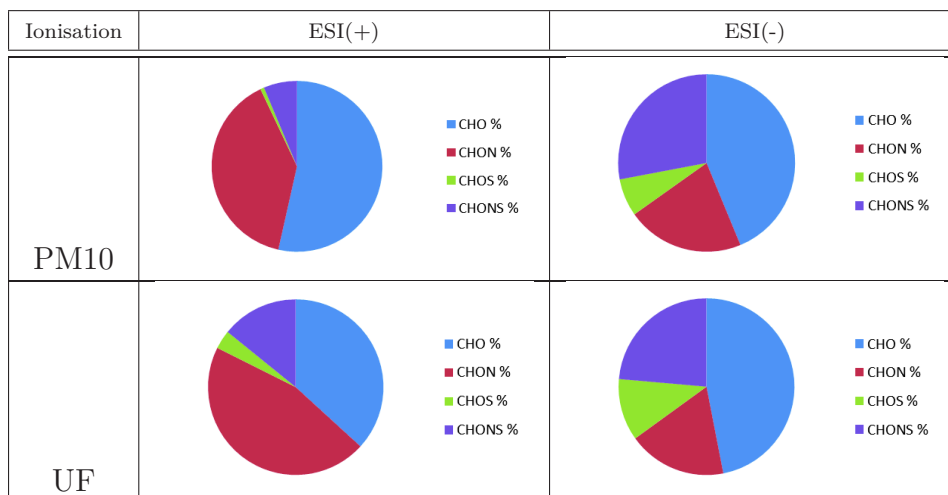
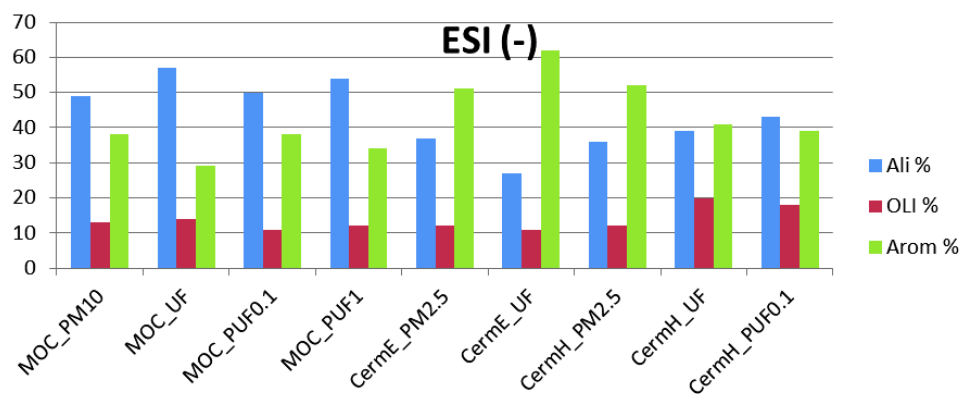


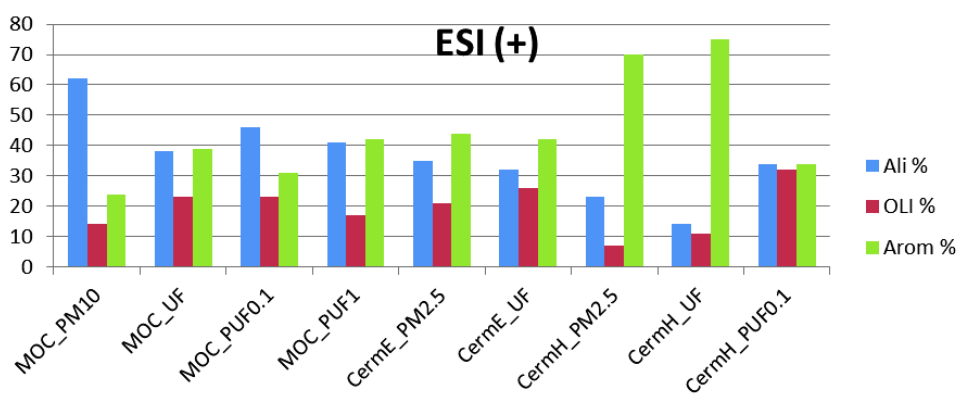
TABLE 6.6: Composition en pourcentage du nombre total de composés identifiés par attribution moléculaire HRMS-ESI(+/-) sur le site MOCOPO.

prépondérance de composés en C,H,O correspond probablement à la situation de proximité routière du site Mocopo. En effet, les résidus d'échappements de moteur essence et diesel sont principalement constitués de N-alcanes [Thèse L. Polo, 2013].

Sur le site Mocopo, on observe une plus grande proportion de composés azotés dans les échantillons de PUF 0.1 $\mu$ m et 1 $\mu$ m. Cette proportion reste la moindre des trois campagnes (figure 6.2.8). Et les attributions des PM<sub>UF</sub> ne montrent aucun composé soufré en dessous de 100Da.. Relativement aux PM<sub>10</sub>, on observe dans la fraction ultrafine plus de CHON avec une masse supérieure à 250 Da.. La masse moyenne des CHON est plus élevée dans les PM<sub>UF</sub> et les PUF que dans les PM<sub>10</sub> (figure 6.2.9), avec des composés avec un ratio O/N supérieur à 8 et pouvant correspondre à des nitrates.



(a)



(b)

FIGURE 6.2.7: Proportion des composés aliphatiques, oléfiniques et des aromatiques déterminée par l'index d'aromaticité moyen pour chacune des tailles pour les trois campagnes. Mocopo a l'AI le plus faible de la série.

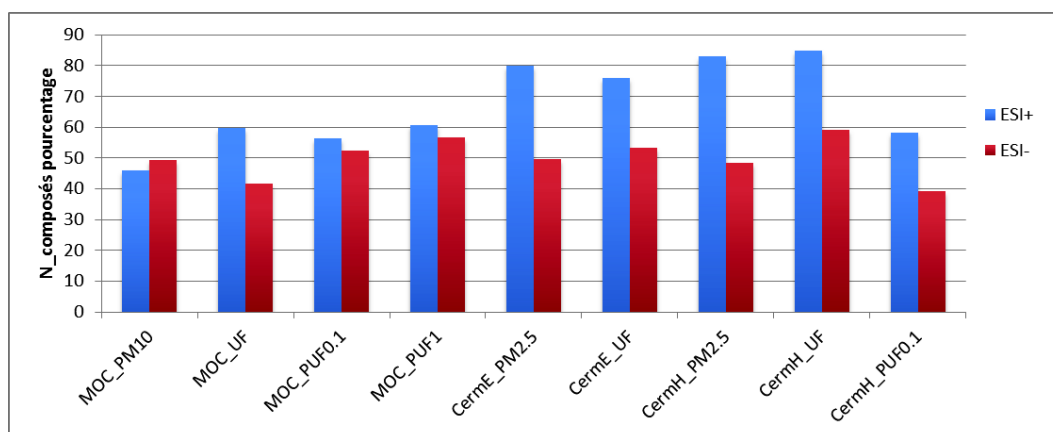


FIGURE 6.2.8: Proportion de composés azotés (N\_composés) pour les 3 campagnes Mo-copo, Cermo été et hiver ; en fonction de la taille de prélèvement.

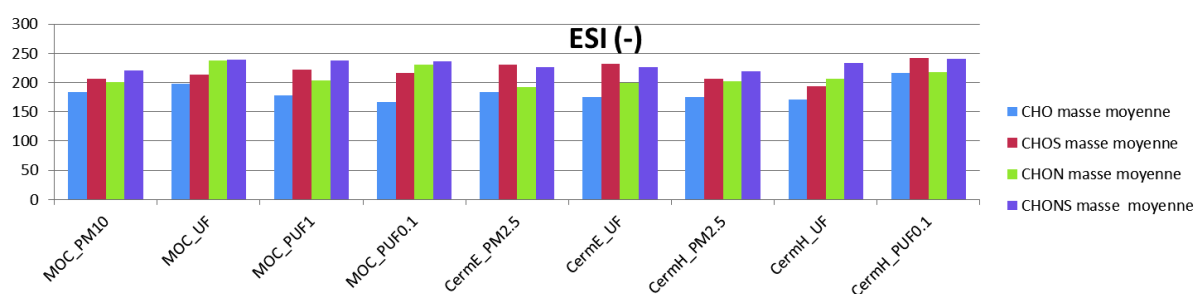


FIGURE 6.2.9: Masse moyenne des sous-groupes CHO, CHOS, CHON, CHONS en ESI (-).

## 6.3 Discussion des résultats obtenus

### 6.3.1 Conclusion sur les campagnes

L'extraction ASE associée à une analyse FTMS-Orbitrap fournit une vue d'ensemble de la composition chimique des extraits organiques de particules collectées à Grenoble, en hiver et en été, en fond urbain. La composition élémentaire des composés est obtenue sur 50-300 Da., avec une erreur comprise entre 2 et 5 ppm. L'attribution des pics spectrométriques en dessous de 150 Da. n'est pas toujours effectuée, car l'erreur d'attribution dépasse les 5 ppm. Cela peut être dû soit à un problème de calibration de l'Orbitrap, soit à un choix erroné des éléments dans les attributions. En effet, comme le montrent les bilans de masse, on mesure des composés bien plus complexe que C,H,O,N,S. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$ , entre autres, peuvent donc être attendus vu la présence importante de poussières crustales.

Nous avons démontré la nécessité d'acquérir les spectres selon les deux modes d'ionisation pour avoir une image complète de la composition chimique des échantillons. L'attribution a permis d'identifier jusqu'à plus de 300 formules brutes distinctes par échantillon. Cette étude a montré qu'il était possible d'observer certains processus (photochimique notamment) de l'aérosol en caractérisant sa composition chimique.

### 6.3.2 Discussion des résultats obtenus

Ce travail peut être mis en perspective en comparant avec d'autres analyses U-HRMS d'aérosols ambiants. Lors de la recherche de séries nous avons observés quelques fragments de série notamment avec des différences de masses en  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Cette observation peut être rapprochée du mécanisme de formation des organosulfates proposé par une analyse en FT-ICR [Schmitt-Kopplin 10]. Dans cette étude, les composés d'aérosols ruraux extraits par une méthode de résine SPE (HLB ou C18), sont attribués jusqu'à 800 Da.. Plus tard, [Mazzoleni 12] identifie jusqu'à 400 molécules dans des extraits par sonication dans l'eau de filtre d'aérosols non-urbains. Des séries en  $\text{CH}_2$  sont identifiées, et un ratio H/C :1.5 constant pour ces échantillons ruraux.

Enfin, [Rincón 12] proposent une comparaison saisonnière sur des échantillons d'aérosols extraits par une méthodes d'extraction d'HULIS. Comme dans les travaux de cette



thèse, ils identifient plus de composés en été qu'en hiver avec un O/C moyen inférieur à 2.5. Cependant leur analyse montre des proportions moyennes de 20 % en CHO et 80 % en N et S, alors que nos résultats identifient une proportion de 16 à 62 % en CHO. Cela pose la question de la représentativité des composés attribués.

### Mise en regard avec analyse AMS

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, pour mieux faire face au manque de compréhension sur l'aérosol organique, on fait de plus en plus appel à un nouveau cadre conceptuel pour la description de l'aérosol, basé sur une représentation d'un ratio moléculaire (O/C) en fonction de la volatilité. On utilise pour cela des données obtenues avec l'AMS, ou avec sa version plus résolue : HR-ToF-AMS. Or, ce cadre conceptuel développé pour l'AMS utilise des ratios H/C, O/C et N/C moyens, basés sur une fragmentation forte des molécules pour déterminer des propriétés physico-chimique (figure 6.3.1).

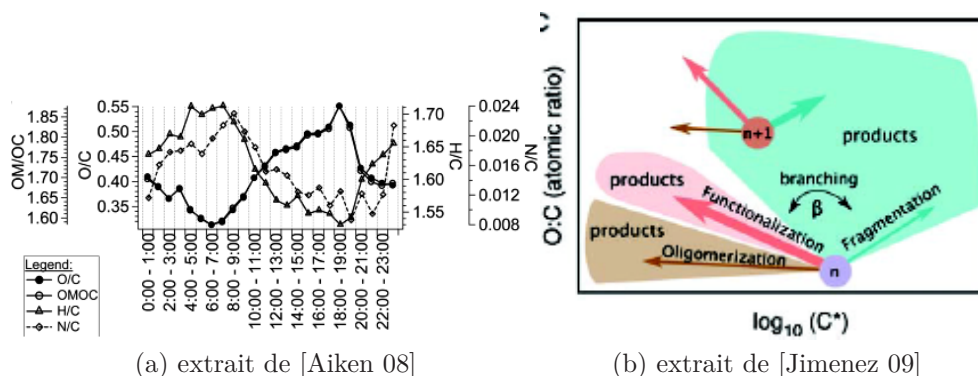


FIGURE 6.3.1: Représentation conceptuelle héritée de l'AMS

Comme nous venons de le voir, l'étude HRMS permet d'obtenir la formule brute des composés de l'aérosol ambiant et on peut donc calculer les ratios moléculaires pour chacune des molécules identifiées dans le mélange. Couplé à une ionisation douce, l'Orbitrap donne accès aux rapports H/C, O/C, et N/C de molécules non-fragmentées. Les ratios moyens sont calculés sur tous les échantillons, la dispersion des valeurs est large autour des valeurs moyennes obtenues :  $H/C = 1.79 \pm .98$  et  $O/C = .58 \pm .50$ . H/C est compris entre 0.81 et 2.77, et O/C entre 0.08 et 1.08. Les domaines de ces estimations sont plus larges que ceux proposés par [Aiken 08] qui sont de [1.4 ; 2.5] pour H/C et de [0.2 ; 1.0]

pour O/C.

De plus, les simulations du modèle GECKOA (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) proposées par [Aumont 12], montrent également que l'état d'oxydation du carbone ( $\overline{OS}_C = 3\frac{O}{C} - 2$ ) d'espèces obtenues par oxydation de composés organiques subit une dispersion importante, comme nos ratios O/C et H/C ici calculés par HRMS. Pour nos échantillons le degré d'oxydation moyen du carbone est évalué à  $\overline{OS}_C = -1.11 \pm .85$ , ce qui est en accord avec les résultats de [Aumont 12] (figure 6.3.2).

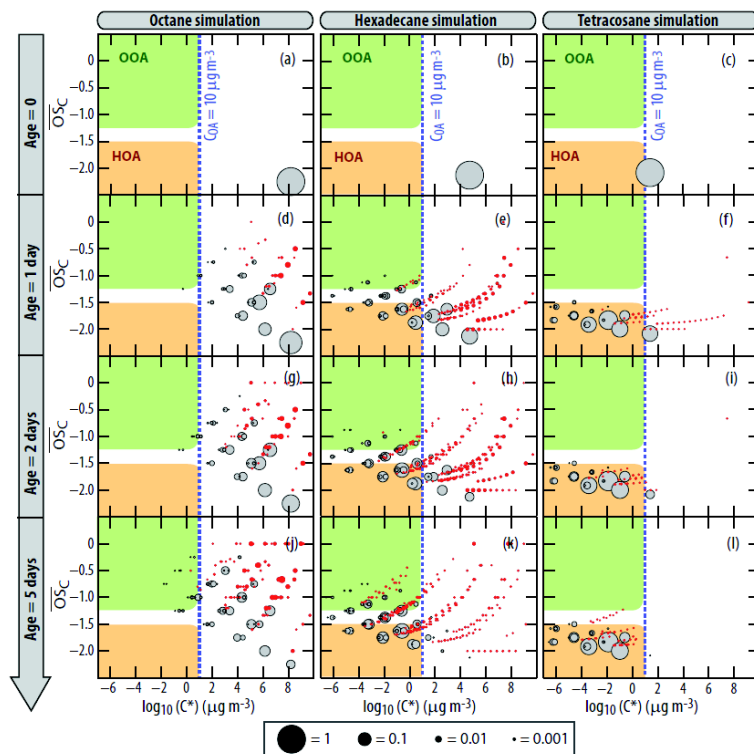


FIGURE 6.3.2: État moyen d'oxydation du carbone en fonction de la volatilité des espèces produites durant l'oxydation d'octane, d'hexadecane, et tetracosane. Extrait de [Aumont 12].

## 6.4 Conclusion

Ces travaux ont montré que la résolution Orbitrap est tout de même suffisante pour attribuer quelques centaines de composés sur une gamme 50-300 Da.. L'étude de la campagne Cermo n'a pas permis de dégager de grande tendance saisonnière, cependant la comparaison avec le site de Mocopo a montré une caractérisation plus typique d'une proximité routière. De plus, l'identification des proportions en sous-groupes CHO, CHOS, CHON, CHONS a mis en évidence quelques prépondérances selon la taille des particules ou des COSV observés.

L'ensemble de ces analyses sur les aérosols ambiants apporte de nombreuses perspectives, notamment en terme de développement analytique afin d'augmenter le nombre d'attributions moléculaires, vers les masses supérieures à 300 m/z notamment. Une optimisation de la reconnaissance des différences de masse redondantes avec le module MDvM permettrait d'améliorer cet outil qui semble être capable d'identification de signature spectrale. D'autre part la mise en place d'un traitement totalement autonome afin de pouvoir attribuer des semaines entières de spectres permettrait d'assurer une attribution moyenne plus complète et donc plus significative encore.

## Points clés

### Positionnement

- ❑ Identifier une partie de la fraction manquante dans le bilan de masse

### Contributions

- ❑ Attribution moléculaire de plus de 300 composés pour chacune des tailles de particules, et pour chaque mode d'ionisation
- ❑ L'identification de la formule brute chimique permet un accès direct à la fonctionnalisation de l'aérosol, l'index d'aromaticité moyen est évalué pour chaque sous-groupe CHO, CHON, CHOS, CHONS.
- ❑ La caractérisation des particules ultrafines et des COSV submicroniques montre une composition encore plus complexe que dans les particules fines.

# Conclusion et perspectives

## Rappel des objectifs

Aux cours des travaux de cette thèse, nous avons cherché à développer des techniques de spectrométrie de masse à très haute-résolution Orbitrap pour l'étude de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique. Pour cela nous nous sommes tout d'abord appuyés sur l'étude de mécanismes d'oxydation en phase aqueuse de composés organiques. La très-haute résolution Orbitrap sur ces systèmes réactionnels relativement « simples » nous a permis de développer des méthodes expérimentales et analytiques conduisant à lever des ambiguïtés rencontrées quant à la caractérisation de précurseur d'AOS, en particulier lorsque les produits de réaction comportent des oligomères. Ensuite, nous avons voulu utiliser cette technique novatrice pour l'appliquer à la caractérisation d'aérosols ambiants, afin d'apporter des renseignements sur la fonctionnalité chimique à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique. Grâce à des prélèvements effectués lors de campagne en milieu ambiant, l'analyse HRMS-Orbitrap permet de décrire la variabilité saisonnière de la fonctionnalisation de l'aérosol organique, en fonction des sources et des processus saisonniers. Ces expériences nous ont permis d'évaluer les capacités multifonctionnelles de l'ESI-Orbitrap pour l'étude de l'AO.

## Bilan des travaux effectués

Dans un premier temps, nous avons donc déterminé les conditions expérimentales optimales d'acquisition Orbitrap pour l'aérosol organique. De nombreux tests ont été effectués, notamment concernant les paramètres d'ionisation par electrospray en accord avec une dilution suffisante dans l'acetonitrile ou le méthanol. De plus, du fait des caractéristiques techniques de l'Orbitrap des domaines de recouvrement de masse optimaux ont été déterminés dans le but d'obtenir des spectres sur une large gamme spectrale.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes appuyés sur la relative simplicité chimique des systèmes oligomériques obtenus en milieu contrôlé pour développer des routines de détection et d'identification de séries d'oligomères, notamment par la théorie de Kendrick, et grâce à l'utilisation conjointe du logiciel *Attributor* pour l'attribution de formules brutes par HRMS.

La caractérisation HRMS de ces produits de photooxydation en phase aqueuse de deux isomères, la MVK et la MACR, nous a permis de proposer un mécanisme d'oligomérisation radicalaire pour la MVK. Les produits de la MACR sont plus complexes car la réactivité de la MACR dans l'eau est favorisée par rapport à la MVK. La détection de séries d'analogues dans les produits de la MACR montre que la production d'oligomères s'effectue dans ce cas selon plusieurs mécanismes distincts, et mettant probablement en jeu des mécanismes de co-polymérisation de monomères différents. Nos investigations montrent également que le vieillissement des oligomères de la MACR conduit à la formation d'HULIS, ce qui met en évidence que ce sont deux familles distinctes de composés.

Enfin, nous avons appliqué les outils développés à la caractérisation d'une fraction de l'aérosol ambiant. Prélevés par impaction sur filtre sur trois sites très distincts, nos échantillons d'hiver, d'été et de proximité routière ont été extraits par la méthode ASE et analysés par Orbitrap. Nous avons pu mettre en évidence que malgré certaines difficultés analytiques d'attribution dues à des interférences dans l'Orbitrap, il était tout de même possible d'identifier la composition moléculaire de plusieurs centaines de composés, selon les deux modes d'ESI. Ces résultats mettent en exergue que le mode d'ionisation est préférentiel pour certaines fonctions chimiques, et qu'il est donc nécessaire de recourir aux spectres obtenus selon les deux polarités d'ESI. De plus, nous avons montré que la richesse de l'Orbitrap résidait dans sa caractérisation molécule par molécule, ce qui diffère de l'AMS par exemple, qui lui ne fournit que des caractéristiques chimiques moyennes d'un échantillon donné.

### Apports, limites et perspectives

Ces travaux mettent également en évidence les limites de l'Orbitrap qui ne permet pas encore de séparer les molécules analysées, et donc de les quantifier. La richesse de l'information HRMS et les travaux de cette thèse appellent donc à de nouvelles

---

perspectives, celles-ci sont proposées selon trois axes de recherche : étude mécanistique en laboratoire, caractérisation d'aérosol ambiant, et évolution du cadre conceptuel.

- Suite à nos expériences sur la MACR et la MVK, nous avons vu que l'association de l'HRMS et de la RMN permettait de lever des ambiguïtés mécanistiques, et nous avons montré, dans le cas de la MACR, que le vieillissement d'oligomères formait des HULIS. La première des perspectives serait donc de laisser vieillir plus longtemps les oligomères de la MVK, puis de vérifier quels seraient les oligomères produits par des mélanges plus complexes (MACR + MVK par exemple). Ces études pourraient permettre de mieux étudier les processus de co-polymérisation et donc de vérifier si la production d'Hulis est favorisée par cette co-polymerisation.
- La caractérisation d'aérosol ambiant a apporté de nombreux problèmes. Aussi, plusieurs pistes sont à envisager pour contourner ces biais. Il est possible d'améliorer tout le processus d'analyse HRMS en utilisant une extraction dans l'eau puis une séparation sur colonne C18 ; ainsi les échantillons seraient dépourvus des ions qu'il est difficile d'attribuer, mais on aurait seulement accès aux Hulis. La possibilité de coupler l'Orbitrap avec une méthode séparative est aussi envisageable, mais dans ce cas rien ne garantit d'obtenir une quantité de matière suffisante après extraction et séparation. De plus, l'utilisation d'autres sources d'ionisation, DESI nano-DESI par exemple, permettrait une injection plus directe dans l'Orbitrap. Enfin, une automatisation totale du traitement de données s'avère nécessaire, car les difficultés d'attribution que nous avons rencontrées peuvent être liées à des éléments chimiques non pris en compte. Un traitement autonome pouvant analyser un très grand nombre de spectres permettrait de pouvoir obtenir des caractérisations encore plus globales lors de campagnes de prélèvement de longue durée.
- Enfin, d'un point de vue conceptuel, nous avons vu que nos données sont d'une nature différente de celles de l'AMS. En effet, l'Orbitrap donne accès à une représentation statistique plutôt qu'à une valeur moyenne comme l'AMS, en particulier concernant les ratios O/C, H/C... A notre connaissance, seul la modélisation très complète de GECKO-A permet de retrouver des résultats concordant avec l'Orbitrap. Une collaboration entre modélisateurs et expérimentateurs serait donc souhaitable.





# **Annexes**



# **Annexe A**

## **Publications**



# Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone

Yao Liu<sup>a,b,\*</sup>, Frank Siekmann<sup>a,b</sup>, Pascal Renard<sup>a,b</sup>, Atallah El Zein<sup>a,b</sup>, Guillaume Salque<sup>c</sup>, Imad El Haddad<sup>a,b,1</sup>, Brice Temime-Roussel<sup>a,b</sup>, Didier Voisin<sup>c</sup>, Roland Thissen<sup>d</sup>, Anne Monod<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Aix-Marseille Univ, LCP, 13331 Marseille cedex 3, France

<sup>b</sup> CNRS, LCP, 13331 Marseille cedex 3, France

<sup>c</sup> Université Joseph Fourier – Grenoble 1/CNRS – INSU, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 rue Molière, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France

<sup>d</sup> Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, UJF-Grenoble 1/CNRS-INSU, Grenoble, F-38041, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 March 2011

Received in revised form

5 December 2011

Accepted 6 December 2011

### Keywords:

Aqueous phase OH-oxidation

Methacrolein

Methyl vinyl ketone

Oligomers

Secondary organic aerosol

## ABSTRACT

This work investigates the ability of methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK) (the two main gas phase atmospheric oxidation products of isoprene) to form oligomers and secondary organic aerosol (SOA) upon aqueous phase OH-oxidation and subsequent water evaporation. For the two precursors, electrospray mass spectrometry (in infusion and coupled to liquid chromatography) analysis of the reacting solutions brought clear evidence for the formation of oligomer systems having a mass range of up to 1400 Da. More than 11 series of oligomers were found. For MVK, the intensity and masses of oligomers became increasingly important as MVK initial concentrations increased from 0.2 to 20 mM. For both precursors, the oligomers were responsible for the SOA formation during nebulization experiments. The evaluated SOA mass yield ranged from 3.9 to 9.9% for MVK. These yields were time dependent and were in good agreement with the range (1.6–11.7%) obtained for MACR under the same conditions by El Haddad et al. (2009).

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

There is currently a growing interest for the formation pathways of oligomers in the atmosphere, as these compounds are related to important issues such as secondary organic aerosol formation and atmospheric fate of organic compounds. In particular, the atmospheric aqueous phase (especially wet aerosols such as deliquescent particles and activated particles) seems to be a particularly favorable medium for the chemical formation of oligomers (Hallquist et al., 2009; Ervens and Volkamer, 2010; Lim et al., 2010; Ervens et al., 2011). There is a recent continuously growing literature dealing with oligomer formation from  $\alpha$ -dicarbonyls such as glyoxal and methylglyoxal in the presence of water, which is particularly well reviewed and discussed by Lim et al. (2010). The authors show all the difficulties in establishing a mechanism of oligomer formation under atmospheric conditions. They differentiate between

accretion reactions (such as esterification, hemiacetal formation and aldol condensation), and radical chemistry that can also lead to oligomers, via nonreversible and faster ways. The radical pathway is preferred by Tan et al. (2011) who show that esterification mechanisms suggested by Altieri et al. (2008) cannot explain the oligomers formed via photooxidation of methylglyoxal in the aqueous phase. Finally, Lim et al. (2010, and references therein) show that, for radical chemistry, the initial organic concentration has an important influence on the chemical mechanisms: for glyoxal, at cloud relevant concentrations (1–300  $\mu$ M), radical chemistry yields organic acids, while under wet aerosols conditions (1–10 M), organic radical–radical reactions lead to oligomers. This separation in concentration categories was very recently modulated by Liu et al. (2011) who have shown, that, starting from a complex mixture (relevant to SOA generated from isoprene photooxidation) of organic compounds at concentrations relevant to clouds droplets, oligomers were formed.

Here, we have studied slightly different compounds, i.e. methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK), which are  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyls that are the major primary reaction products of isoprene (Carlton et al., 2009) and precursors of glyoxal and methylglyoxal in the aqueous phase (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2010). Compared to glyoxal and methylglyoxal, the

\* Corresponding author. Aix-Marseille Univ, LCP, 13331 Marseille cedex 3, France. Tel.: +33 413551064.

E-mail addresses: [yao.liu@etu.univ-provence.fr](mailto:yao.liu@etu.univ-provence.fr) (Y. Liu), [anne.monod@univ-provence.fr](mailto:anne.monod@univ-provence.fr) (A. Monod).

<sup>1</sup> Now at: Paul Scherrer Institut, Laboratory of Atmospheric Chemistry, 5232 Villigen PSI, Switzerland.

atmospheric fates of MACR and MVK are not as well known. In the gas phase, their reactivity has been studied by Neeb et al. (1998), Orlando et al. (1999), Canosa-Mas et al. (2001), Kroll et al. (2006), Surratt et al. (2006, 2010), Chan et al. (2010), Galloway et al. (2011). Their solubility has been studied in water by Allen et al. (1998), Meylan and Howard (2000) and Nozière et al. (2006) for MVK with some discrepancies between authors, and by Iraci et al. (1999) for MACR. In acidic solutions (sulfuric acid), Nozière et al. (2006) have shown an increase of their solubilities by 1–3 orders of magnitude in acidic solutions compared to neutral water solutions. Their concentrations in the aqueous phase of cloud droplets have been measured once (van Pinxteren et al., 2005), and their hydration equilibrium constants are unknown. Their ozonolysis has been studied in the aqueous phase by Chen et al. (2008), and their OH-oxidation has been studied by Szeremeta et al. (2009), Liu et al. (2009), El Haddad et al. (2009), and Zhang et al. (2010). Among the latter, Szeremeta et al. (2009) studied the kinetic rate constants of OH-oxidation of MACR and MVK in the aqueous phase, while Liu et al. (2009) and Zhang et al. (2010) studied the mechanisms of formation of small reaction products from the OH-oxidation of MACR and MVK respectively, using exactly the same methodology. Finally, El Haddad et al. (2009) is the only study that has investigated the ability of MACR to form oligomers and SOA after nebulization and evaporation, through OH-oxidation in the aqueous phase. The latter study was performed by our group, and some of the obtained results are compared to those achieved by the present work.

The present study aims at determining the ability of MACR and MVK to form oligomers through aqueous phase photooxidation, and SOA after nebulization and water evaporation.

## 2. Experimental conditions

In order to investigate the fate of MACR and MVK in the aqueous phase, their photochemical aqueous phase OH-oxidation were investigated. The aqueous solutions obtained at different reaction times were analyzed by electrospray mass spectrometry, and then nebulized. The obtained SOA after nebulization was tracked using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).

### 2.1. Photoreactor

Oligomers and SOA formation from MACR and MVK through aqueous phase photooxidation have been investigated. OH radicals were produced using continuous photolysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in an aqueous phase photoreactor described previously by Liu et al. (2009). Briefly, it is a Pyrex thermostated reactor of  $450\text{ cm}^3$ , equipped with a Xenon arc lamp (300 W; Oriel). A Pyrex filter was employed to remove the UV irradiation below 300 nm, resulting in an irradiance spectrum comparable to the solar irradiance at ground level, but with only half its intensity. The absence of direct photolysis of MACR and MVK was controlled through experiments of direct photolysis of MACR and MVK (with no  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) during 21 h. It was also verified that the reaction towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the dark did not degrade significantly MACR and MVK, within 24 h.

### 2.2. Analysis of the aqueous phase solutions

The aqueous phase composition was analyzed by a linear trap quadrupole (LTQ) mass spectrometer equipped with ion max electrospray ionization (ESI) source. Samples from the aqueous phase photoreactor were mixed with methanol (50/50%) a few minutes before infusing into the ESI source region at a flow rate of  $5\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ . Data were collected in both positive and negative ionization modes over the mass range of 50–1400 Da, with transfer

capillary voltage of +47.9 V and –28 V respectively at 275 °C. The source and tube lens voltage were fixed at 3.5 kV and 40 V in the positive mode and 3 kV and –30 V in the negative mode. Tube lens voltages were kept low enough to avoid as much Collision Induced Dissociation in the skimmer area as possible.

The time profile of MACR and MVK were followed by GC–FID with the same analytical method as presented by El Haddad et al. (2009) and Liu et al. (2009).

### 2.3. Nebulization experiments

In order to simulate droplet evaporation processes, 30 mL liquid samples taken from the photoreactor at specific reaction times were nebulized (using a TSI 3079 atomizer at a flow rate of  $3.2\text{ L min}^{-1}$ ). The obtained submicrometer water droplets were dried using a combination of pure dry air, at a flow rate of  $3.2\text{ L min}^{-1}$  and a silica gel diffusion dryer (see the experimental setup in Fig. S1). After drying, the aerosol was delivered, at room temperature, into a 30 L polypropylene mixing chamber. The size distributions of the generated aerosol at different aqueous phase reaction times were characterized using an SMPS connected directly to the mixing chamber. The SMPS was composed of a long column Differential Mobility Analyzer (LDMA, GRIMM Inc.) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.). The flow rates of DMA aerosol and sheath operating were 0.3 and  $3\text{ L min}^{-1}$ , respectively. These settings enable us to measure formed aerosol in the diameter range 11.1–1083 nm within 6 min 46 s. Between each sample, pure water ( $18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ) was nebulized in the system until a proper blank was reached, and we proceeded from the less concentrated sample (i.e. reaction time 0 h), to the most concentrated sample (i.e. reaction time 21 h).

### 2.4. Aqueous phase photooxidation: experimental conditions

The initial concentrations were 20 mM of MACR or MVK and 1 M of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . These experiments were performed at 25 °C and “free” pH (unbuffered solutions: the initial pH was 6 and decreased down to 3.5 after 5 h of reaction for MVK experiments, and from 5.6 to 4.5 for MACR experiments), during 5–20 h. The initial concentrations of precursors and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were chosen to favor reaction of OH radical with organic precursors as compared to the reaction of OH radical with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (by more than 70%). Under these conditions, assuming photostationary concentrations of OH radicals, we estimated their concentrations between  $4 \times 10^{-13}\text{ M}$  and  $9 \times 10^{-13}\text{ M}$ . These values are comparable to the range of values estimated by models in cloud conditions ( $10^{-15}$ – $10^{-12}\text{ M}$ ) and in aqueous particles conditions ( $10^{-13}$ – $10^{-11}\text{ M}$ ) (Ervens and Volkamer, 2010; Herrmann et al., 2010).

We have chosen to start these investigations at elevated initial organic concentrations (compared to atmospheric conditions), in order to allow us for nonambiguous detections of oligomers by mass spectrometry. Nonetheless, these high concentrations may represent gas/water interface concentrations: Huang et al. (2011) suggested that the aqueous interface concentrations of hydrophobic organic gases such as isoprene could be much higher than the calculated concentrations based on Henry's law constants. Furthermore, Romakkaniemi et al. (2011) have demonstrated, using an adiabatic cloud parcel model that, taking into account surface partitioning of methylglyoxal might increase its total uptake on aqueous aerosol by a factor of ten compared to values given by Henry's law for bulk liquid water. Finally, because it was recently shown that, for  $\alpha$ -dicarbonyls, the initial concentration has an important impact on oligomer formation (Tan et al., 2009, 2010), we have also explored, for MVK, lower initial concentrations, i.e. 5, 4, 2 mM and 200  $\mu\text{M}$ .

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Aqueous phase characterization

Shown in Figs. 1 and 2 are the mass spectra between 100 and 1400 Da recorded in the positive mode of the ESI, before (0 h, in gray) and after 5 h (in black) of OH-oxidation of MACR and MVK. These mass spectra clearly show the formation of oligomer systems with molecular masses up to 1400 Da, which is up to 20 times higher than the studied precursor masses. The ion mass distribution displays highly regular patterns of mass differences of 16, 18, 26, 28, 48, 62 and 70 Da for MVK, and 2, 10, 14, 16, 26, 40, 44 and 70 Da for MACR, the highest ones (70 Da for both precursors) corresponding to the molecular mass of the precursors.

##### 3.1.1. Evidence for oligomer formation in the aqueous phase

The high molecular weight ESI–MS ions observed in the present study can be associated with reaction products, subsequently referred to as “oligomers”, or with molecular adducts of low molecular weight oxidation products generated during ionization, a very common ESI analytical artifact. It is worthwhile noting that similar high molecular weight ions were also observed in previous work conducted at our laboratory investigating the aqueous phase

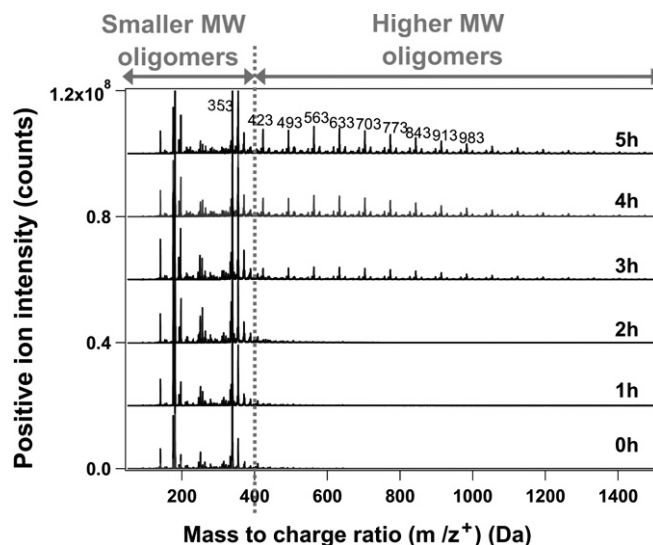


Fig. 2. Time profiles of the mass spectra obtained by ESI–MS analysis (in the positive mode) from 50 to 1500 Da, during the aqueous phase OH-oxidation of methyl vinyl ketone ( $[MVK]_0 = 20$  mM).

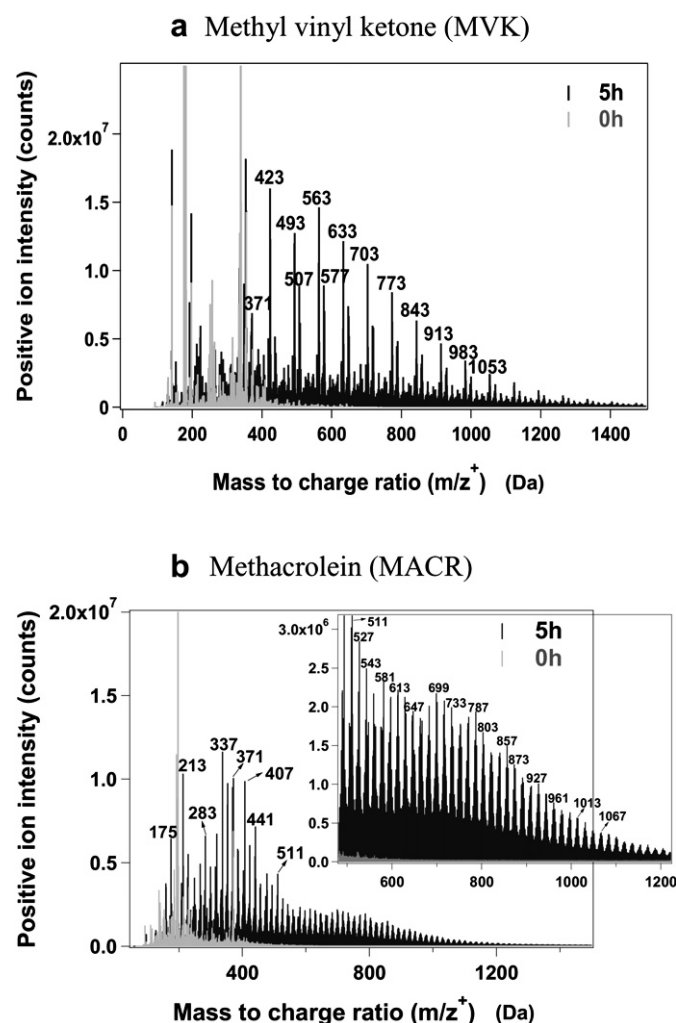


Fig. 1. ESI–MS spectra (in the positive mode) of aqueous phase solutions at 0 h (gray) and after 5 h (black) of OH-oxidation of (a) Methyl vinyl ketone and (b) Methacrolein. For both precursors, the initial conditions were:  $[precursor] = 20$  mM,  $[H_2O_2] = 1$  M. A zoom for the  $m/z$  region from 700 to 1200 Da is shown for MACR (Fig. b).

MACR OH-oxidation at 4 mM initial concentration (El Haddad et al., 2009; Liu et al., 2009). A number of experiments were performed at that time to confirm that these ions are related to high molecular weight reaction products. First, we found that MACR is inert towards  $H_2O_2$  or direct photolysis, pointing out that the observed products clearly arose from OH-radical oxidation. Second, the analysis of synthesized artificial standard mixtures of known reaction products at concentrations relevant to the experiments (i.e. methacrolein, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic, acetic, pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids) demonstrated that such small molecular weight products did not give rise to high molecular weight ESI–MS ions. This feature supported the fact that the observed ions are formed by OH-oxidation and not by the clustering of known reaction products in the ionization source. Third, the chromatographic separation of the observed ions shown in El Haddad et al. (2009) strongly emphasized that these ions were not related to artifacts. Since in the present study we have investigated the oligomer formation at different precursor initial concentrations of a different precursor (MVK), and using slightly different analytical conditions, we have performed additional similar experiments and tests, listed below: i) Effect of the presence of methanol added prior to ESI–MS analysis (Supplementary information SI 2); ii)  $MS^2$  and  $MS^3$  analysis (SI 3); iii) ESI–MS capillary voltage test (SI 4); iv) MS response of standard mixtures (SI 5); vi) Chromatographic separation of the observed ions (SI 6). The details of these tests and results are shown in Supplementary information 2–6. To summarize, all of these tests show that these oligomers are not formed either by clustering and/or reaction with methanol, or by clustering of the precursors or simple reaction products in the ESI ionization source. It is very unlikely that analytical artifacts are responsible for the detected high MW ions in the MS spectra, relating them to oligomers formed upon the aqueous phase OH-oxidation of MVK and MACR.

A large number of replicate experiments have been performed, resulting in a very good reproducibility of the detection of the oligomers by HPLC–ESI–MS. Concerning ESI–MS analysis carried out by infusion, the results were only qualitative: in samples containing multiple components, these compete for protons or  $Na^+$  ions, thus making ionization a very non-linear process and causing artificial ion suppression or weak signal.

### 3.1.2. Series of oligomers evidenced by HPLC–ESI–MS

The aqueous phase solutions of OH-oxidation of MVK (20 mM) at 5 h of reaction were analyzed by HPLC–ESI–MS in the positive and negative modes. Fig. S6 (Supplementary information SI 6) shows that the regular ion distribution pattern of mass differences of 70 Da corresponds to regularly spaced retention times in both modes. Comparing the two chromatograms (Fig. S6), one can see that roughly the same retention times were obtained in both modes. However, the broadness of each peak (which probably contains several compounds), and their different peak shapes and heights indicate that they correspond to different compounds. It is thus likely that each chromatogram corresponds to at least one series of oligomers. In the same manner, the HPLC–ESI–MS analysis evidenced the presence of at least 11 series: at least 6 in the positive mode, and at least 5 in the negative mode, each series containing ions with regular mass difference of 70 Da.

### 3.1.3. Effect of initial concentrations of MVK on oligomer formation

Exploring initial concentrations of MVK lower than 20 mM, we have found the same series of oligomers formed for initial concentrations of 5, 4, and 2 mM (not shown). The only difference observed was a decrease of the maximum  $m/z$  with decreasing initial concentration. For initial concentrations of 200  $\mu\text{M}$  of MVK, our mass spectra were very similar to those obtained by Zhang et al. (2010) (Fig. 3 in their discussion paper) under the same conditions as ours, between 135 and 300 Da in both positive and negative modes. Under these conditions, our signals above 350 Da were lower than the detection limits of the mass spectrometer in both the infusion and the HPLC analysis. Thus, the “higher MW oligomers” (see Section 3.1.2) were not detected at the lowest studied initial concentration. These results are in good agreement with the initial concentration effects observed by Tan et al. (2009, 2010) between 30  $\mu\text{M}$  and 3 mM for glyoxal and methylglyoxal.

### 3.1.4. Tentative identification of oligomers by $MS^2$

In general, for both MACR and MVK, the ions observed in the positive mode bear neutral hydroxyl and carbonyl moieties rather than carboxylic acids. In contrast, the ions observed in the negative mode can contain carboxylic acid functions that are easily detected in the negative ionization mode. In particular, for MVK experiments, HPLC–ESI– $MS^2$  analyses were performed on the two principal series of oligomers in both positive and negative modes. The recurrent neutral losses were 18, 28, 30, 60 and 160 Da in the positive mode (SI 3), while they were 18, 28 and 44 in the negative mode (not shown), thus denoting the presence of carboxylic acid functions. Currently, we are not able to provide the exact molecular

structure of these oligomers based only on the MS data, and further complementary analyses are being performed (Siekman et al., in preparation). However,  $MS^2$  and  $MS^3$  analyses relate them to poly-functional high molecular weight compounds containing hydroxyl, carbonyl and acid functions as they lose, upon their collision induced fragmentation,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO, HCHO and  $\text{CO}_2$ .

### 3.1.5. Time profiles of oligomers

The oligomer formation from MACR and MVK as a function of the reaction time was also followed by ESI–MS (Fig. 2). Based on their time dependency, the oligomers can be classified into two categories which exhibit distinct time profiles: compounds with MW between 100 and 400 Da, referred to as “smaller MW oligomers”, and compounds having MW above 400 Da, referred to as “higher MW oligomers” (Fig. 2).

The “smaller MW oligomers” are formed readily at the beginning of the reaction, and decrease after 2.5 h. This evolution is illustrated for  $m/z = 197^+$ ,  $283^+$ ,  $355^+$  and  $369^+$  ions: their evolution versus the consumption of MVK is shown in Fig. S7. Because they are formed readily as soon as MVK starts to react, the “smaller MW oligomers” are likely primary reaction products, and thus, their formation does not involve any stable intermediate reaction products. It is thus likely that the chemical mechanism leading to the formation of these compounds proceeds via radical reactions, in good agreement with the mechanism pathways proposed by Guzman et al. (2006), Ervens and Volkamer (2010) and Lim et al. (2010) rather than ionic or molecular accretion reactions. This mechanism can occur through the combination of radicals formed from the OH-initiated oxidation with a precursor molecule or with another first generation radical. In order to give more details on the chemical mechanism, more precise identifications of these oligomers are needed using complementary analytical methods (Siekman et al., in preparation). Finally, these primary reaction products may explain, at least in part, the deficit in the carbon balance (which ranged from 15 to 50%) observed during MVK OH-oxidation (Zhang et al., 2010) and during MACR OH-oxidation (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2010).

In contrast, the “higher MW oligomers” appear after 3 h of reaction (Fig. 2), their intensities reach a maximum at 15 h, and then decrease. This evolution is shown by further investigation of the evolution of  $m/z = 423^+$ ,  $633^+$ ,  $983^+$  and  $1053^+$  fragment ions versus the consumption of MVK (Fig. S7). Because they start to be formed after 3 h of MVK consumption, these “higher MW oligomers” can be associated with second generation reaction products. It is thus probable that the reaction of MVK with OH radicals forms primary molecules that can serve as initiators for the

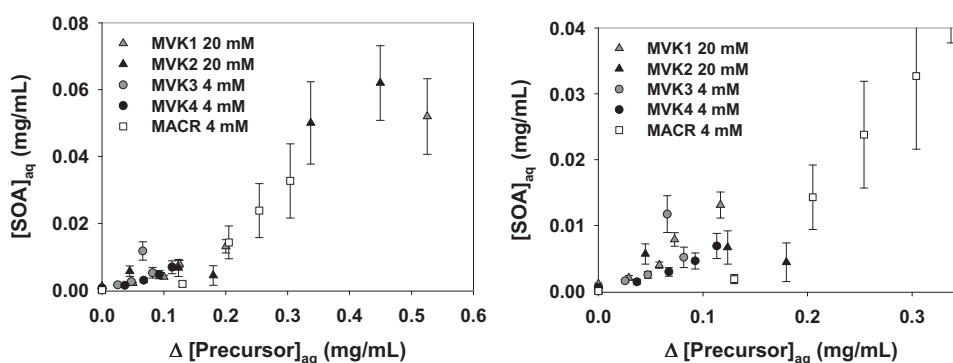


Fig. 3. Evolution of the concentration of the organic compounds inducing SOA formation after nebulization ( $[\text{SOA}]_{\text{aq}}$ ) as a function of consumed MVK or MACR. MVK1 and MVK2 (respectively MVK3 and MVK4) correspond to two different experiments performed under exactly the same conditions. A zoom for low concentrations is shown on the right.  $[\text{SOA}]_{\text{aq}}$  were estimated on the basis of a calibration of aerosol mass concentrations during the nebulization of pure NaCl aqueous solutions at different concentrations (see calibration in Supplementary information SI 9).



oligomerization processes. The latter processes can proceed via radical mechanisms or via accretion mechanisms. Comparing these two types of mechanisms, Lim et al. (2010) and Tan et al. (2011) have recently explained that radical mechanisms are faster, and that they form irreversibly reaction products while accretion mechanisms are reversible. In our study, the “higher MW oligomers” are formed quite rapidly (compared to accretion reactions): the slope of their formation rate is of the same order as the one for “smaller MW oligomers” (Fig. S7) which are formed by radical mechanisms. Furthermore, one can see in Fig. 2 that all the oligomers (400–1400 Da) arise at the same reaction time (3 h). Finally, we have demonstrated that the “higher MW oligomers” are formed irreversibly (see below Section 3.2.2). These arguments thus favor a radical mechanism for the formation of the “higher MW oligomers”. For each series of large oligomers, the ion mass distribution displays regular patterns of mass differences of 70 Da, which corresponds to the molecular mass of MVK. It is thus possible that the mechanism proceeds via radical polymerization by successive additions of the double bond of MVK on organic radicals, starting from radicals formed during the photooxidation of a primary reaction products of MVK + OH. These primary reaction products can comprise some “smaller MW oligomers”, as their maximum arise when the “higher MW oligomers” start to form (Fig. S7).

### 3.2. SOA formation

Considering the molecular mass range and the aqueous phase products observed in Section 3.1, these compounds are expected to present particularly low volatility. The ability of these compounds to produce SOA upon water phase evaporation was experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, using the setup schematized in Fig. S1. The relative humidity in the mixing chamber was less than 45% for all samples. Aerosol mass concentrations were calculated assuming a particle density of  $1 \text{ g cm}^{-3}$  from the average number size distributions between 11.1 and 600 nm for MVK oxidation, and are reported in Table S8. Particle number concentration and particle diameter depend on the specifics of the nebulizing process: it is probable that the oligomers did not nucleate, but rather condensed on pre-existing small particles in the system (which were detected when blanks of pure water were nebulized). However, because each sample was nebulized after a water blank under the same conditions, it is likely that the pre-existing particles did not influence the time evolution of the aerosol mass concentrations (i.e. between 0 h and 2 h, and between 2 h and 4 h,... see Fig. and Table S8), but the time evolution of the liquid composition did. These results clearly highlight the ability of the aqueous phase photooxidation processes of MVK to

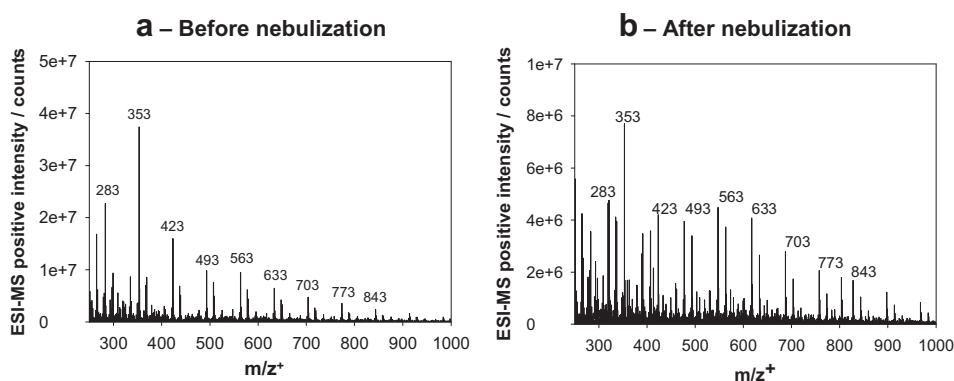
produce SOA upon water evaporation, in very good agreement with the experiments conducted under similar conditions with MACR by El Haddad et al. (2009).

#### 3.2.1. SOA yield formed from MVK experiments

In order to estimate the concentrations of the organic compounds in the aqueous phase that induce SOA formation ( $[\text{SOA}]_{\text{aq}}$ ) during the nebulization and thus the SOA yield, we determined the particle losses in our experimental setup. This estimation was made on the basis of a calibration performed by nebulization experiments of pure NaCl aqueous solutions at different concentrations (between 0.025 and  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ) (Fig. S9). NaCl was chosen for this estimate because of its low volatility, which can serve as a surrogate for low volatile organic species. We assumed that low volatile organic species and NaCl have the same behavior (similar transmission and aerosol formation efficiencies) in our experimental setup. Fig. 3 shows the estimated  $[\text{SOA}]_{\text{aq}}$  as a function of the precursor consumption. The concentrations of MACR and MVK were quantified by GC–FID. Fig. 3 shows that an excellent agreement was obtained between experiments performed under the same conditions (between experiments MVK1 and 2; and between experiments MVK3 and 4). The concentration of  $\text{SOA}_{\text{aq}}$  was time dependent. It increased only slightly with the reaction time at low MVK consumption (below  $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ ), and significantly after. This SOA formation pattern is well correlated with the formation of “higher MW oligomers” after 3 h of reaction, as shown in Fig. 2. From these SOA concentrations, SOA yields could be assessed at each reaction time as the ratio between the amounts of SOA (in milligram per liter of evaporated water) and the consumed MVK (in milligram per liter of evaporated water). An overall SOA mass yield of 3.9–9.9% was determined.

#### 3.2.2. Comparison of SOA yields between MVK and MACR experiments

The experiments previously conducted by our group with MACR (El Haddad et al., 2009) under similar conditions as here were compared to the present work carried out on MVK in Fig. 3. For the same initial concentrations (4 mM), the OH-oxidation of MACR induced higher reaction advancements than that of MVK. This result is in good agreement with the kinetic rate constants of OH-oxidation, which is higher for MACR than for MVK ( $k_{\text{OH(MACR)}} 25^\circ\text{C} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{\text{OH(MVK)}} 25^\circ\text{C} = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Szeremeta et al., 2009). Fig. 3 shows that the quantity of SOA formed as a function of the reaction advancement for MACR is well correlated with that of MVK. The SOA yields from MACR OH-oxidation estimated by El Haddad et al. (2009) were between 1.6 and 11.7%, which is comparable to the 3.9–9.9% estimated here



**Fig. 4.** Comparison of the ESI–MS spectra obtained before and after nebulization of a solution of MVK (20 mM) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 M) at 15 h of photolysis. During 24 h of nebulization, the obtained SOA were collected on a filter placed at the outlet of the mixing chamber (Figure S1). The filter was then extracted with methanol and analyzed by ESI–MS.



for MVK. Although the oligomeric pattern is quite different for MACR and MVK (Fig. 1), which are positional isomers, these two precursors show very similar SOA yields, depending only on the precursor's consumption, and thus on the reaction advancement.

### 3.2.3. Origins of SOA

We have tested if the nebulization could induce additional chemical modifications on the formed oligomers. To this end, the SOA obtained by nebulization of a reaction solution of 20 mM of MVK (after 15 h of OH-oxidation) were collected on a filter placed at the outlet of the mixing chamber during 24 h of nebulization (Fig. S1). The filter was then extracted with methanol and analyzed by ESI–MS. The obtained mass spectrum (250–1000 Da) is compared to that of the same reaction solution before nebulization in Fig. 4. Qualitatively, the two mass spectra are similar, thus showing that any additional chemical transformation induced by nebulization was negligible. This comparison also shows that the oligomers formed are stable, and that their formation is irreversible.

In order to get further insight into the origins of SOA, comparisons between the time profile of the SOA mass and the total mass intensities (TIC) obtained by mass spectrometry analysis of the aqueous solutions in both modes for MVK OH-oxidation experiments are shown in Fig. 5. A good correlation was observed between the SOA mass concentration and “higher MW oligomers” (400–1400 Da) in both modes, and with “smaller MW oligomers” (100–400 Da) in the negative mode. In contrast, SOA mass concentrations were not correlated to “smaller MW oligomers” (100–400 Da) in the positive mode, which contain mostly primary reaction products (Fig. S7). A similar trend was also observed for MACR experiments by El Haddad et al. (2009). Thus, the SOA formation is most likely induced by low volatile oligomers with a mass range between 400 and 1400 Da or by low molecular weight compounds with a mass range between 100 and 400 Da, which are detected in the negative mode, i.e. likely containing carboxylic acid functions. These results provide strong experimental evidence that atmospheric aqueous phase processes can explain the presence of oligomers as found in ambient particles.

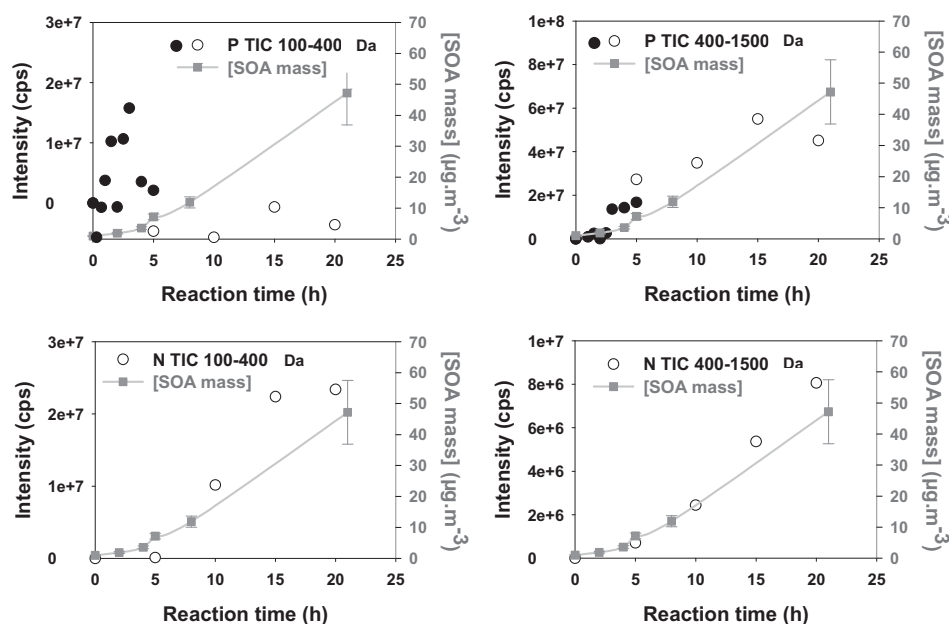
## 4. Conclusions

This work reported an experimental study of the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone, and their ability to form oligomers and secondary organic aerosol (SOA) upon water evaporation.

The chemical composition of aqueous phase solution at different reaction times was characterized using electrospray mass spectrometry with direct infusion and also coupled to liquid chromatography. Oligomer systems (with highly regular patterns mass differences) up to 1400 Da were observed for both precursors. More than 11 series of oligomers were found. Analytical and experimental tests have confirmed that the oligomers were formed in the reaction vessel (and not in the ionization source of the mass spectrometer), and that the presence of OH radical was necessary for their formation. Using HPLC–ESI–MS<sup>2</sup>, it was shown that the oligomers were poly-functional high molecular weight compounds containing hydroxyl, carbonyl and acid functions. It was also shown that their formation was irreversible, and thus it was hypothesized that their chemical ways of formation are radical mechanisms.

The intensity of oligomers increased as precursor concentrations increased from 2 to 20 mM (for MVK). For initial concentrations of 200  $\mu$ M of MVK, the signals above 350 Da the signals were lower than the detection limits of the mass spectrometer in both the infusion and the HPLC modes. Thus, the higher mass weight oligomers were not detected at low initial concentrations. These results are in good agreement with the initial concentration effects observed by Tan et al. (2009, 2010) between 30  $\mu$ M and 3 mM of glyoxal or methylglyoxal.

For both precursors, the oligomers were responsible for the SOA formation during nebulization experiments. The mass concentration of these SOA increased significantly with the reaction time, and, for MVK experiments, the SOA time profiles were correlated to those of oligomers higher than 400 Da, and smaller oligomers (100–400 Da) likely containing acid functions. For MVK experiments, the overall SOA mass yield was 3.9–9.9% (depending on the reaction time), in very good agreement with the SOA mass yield reported by El Haddad et al. (2009) for MACR experiments (1.6–11.7%) conducted under the same conditions. From these results, a rough estimation of the



**Fig. 5.** Comparison between the SOA mass concentration ([SOA mass]) and the sum of the total ion current (TIC) of ESI–MS spectra obtained in the aqueous phase during MVK OH-oxidation in the positive (P TIC) and negative (N TIC) modes as a function of reaction time. One experiment was performed during 5 h (black dots) and another one during 20 h (white dots), under the same initial concentrations, i.e.  $[MVK]_0 = 20$  mM and  $[H_2O_2]_0 = 1$  M.

importance of MACR and MVK as contributors to SOA formation in the atmosphere can be done. If one considers the emission of isoprene in the atmosphere ( $250\text{--}750\text{ Tg y}^{-1}$ ), the yields of MACR and MVK formed from isoprene (20–28% and 14–55% respectively), their Henry's law constants at 298 K ( $6.5$  and  $41\text{ M atm}^{-1}$  respectively), corrected by the sur-saturation coefficients found in clouds by van Pinxteren et al. (2005) (200 and 100 respectively), a liquid water content (LWC) of  $1\text{ g m}^{-3}$ , and the SOA mass yields found here and in El Haddad et al. (2009), one would obtain an atmospheric SOA yield of  $0.15\text{--}4.5\text{ Tg y}^{-1}$  from the aqueous phase reactivity of MACR and MVK. Although this rough calculation is highly sensitive to the LWC and the sur-saturation coefficients (our values apply to clouds, whereas for aqueous particles, the LWC should be orders of magnitude smaller, while the sur-saturation coefficients could be orders of magnitude higher), the obtained range of values can be significant compared to the global SOA yields ( $12\text{--}70\text{ Tg y}^{-1}$ ) from biogenic precursors (Kanakidou et al., 2005).

Finally, it is the first time, to our knowledge, that the formation of oligomers as high as 1400 Da is reported from the aqueous phase photooxidation of small volatile molecules. Although a radical polymerization mechanism can be stated at this point, mass spectrometry alone was not sufficient to fully elucidate the chemical structures of these oligomers. Future work is needed to identify them and determine their chemical mechanisms of formation (Siekmann et al., in preparation), and the influence of different crucial parameters on these mechanisms, such as initial concentrations, pH, ionic strength.

## Acknowledgments

This study was funded by the program LEFE-CHAT (Programme National - Les Enveloppes Fluides et l'Environnement - Chimie Atmosphérique), the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, the French embassy in Germany and Agence Nationale de la Recherche ("blanc" program - project CUMULUS).

## Appendix. Supplementary material

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.012.

## References

- Allen, J.M., Balcavage, W.X., Ramachandran, B.R., Shrout, A.L., 1998. Determination of Henry's law constants by equilibrium partitioning in a closed system using a new in situ optical absorbance method. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1216–1221.
- Altieri, K.E., Seitzinger, S.P., Carlton, A.G., Turpin, B.J., Klein, G.C., Marshall, A.G., 2008. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmos. Environ.* 42, 1476–1490.
- Canosa-Mas, C.E., Cotter, E.S.N., Duffy, J., Thompson, K.C., Wayne, R.P., 2001. The reactions of atomic chlorine with acrolein, methacrolein and methyl vinyl ketone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3075–3084.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987–5005.
- Chan, A.W.H., Chan, M.N., Surratt, J.D., Chhabra, P.S., Loza, C.L., Crounse, J.D., Yee, L.D., Flagan, R.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H., 2010. Role of aldehyde chemistry and  $\text{NO}_x$  concentrations in secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7169–7188.
- Chen, Z.M., Wang, H.L., Zhu, L.H., Wang, C.X., Jie, C.Y., Hua, W., 2008. Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2255–2265.
- El Haddad, I., Liu, Y., Yao, Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., Monod, A., 2009. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – part 2: formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5107–5117.
- Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11, 22301–22383.
- Ervens, B., Volkamer, R., 2010. Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8219–8244.
- Galloway, M.M., Huisman, A.J., Yee, L.D., Chan, A.W.H., Loza, C.L., Seinfeld, J.H., Keutsch, F.N., 2011. Yields of oxidized volatile organic compounds during the OH radical initiated oxidation of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein under high- $\text{NO}_x$  conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 10779–10790.
- Guzman, M.I., Colussi, A.J., Hoffmann, M.R., 2006. Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid. *J. Phys. Chem. A* 110, 3619–3626.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236.
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Brüner, P., Tilgner, A., 2010. Tropospheric aqueous phase free radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools. *Chem. Phys. Chem.* 11, 3796–3822.
- Huang, D., Zhang, X., Chen, Z.M., Zhao, Y., Shen, X.L., 2011. The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7399–7415.
- Iraci, L.T., Baker, B.M., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., 1999. Measurements of the Henry's law coefficients of 2-methyl-3-buten-2-ol, methacrolein, and methylvinyl ketone. *J. Atmos. Chem.* 33, 321–330.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053–1123.
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1869–1877.
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10521–10539.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfoglieri, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., Monod, A., 2009. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – part 1: aqueous phase photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5093–5105.
- Liu, Y., Tritscher, T., Praplan, A.P., DeCarlo, P.F., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Dommen, J., Baltensperger, U., Monod, A., 2011. Aqueous phase processing of secondary organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11, 21489–21532.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 2000. Estimating log P with atom/fragments and water solubility with log P. *Drug Discovery and Design* 19, 67–84.
- Neeb, P., Koloff, A., Koch, S., Moortgat, G.K., 1998. Rate constants for the reactions of methylvinyl ketone, methacrolein, methacrylic acid, and acrylic acid with ozone. *Int. J. Chem. Kinet.* 30, 769–776.
- Nozière, B., Voisin, D., Longfellow, C.A., Friedli, H., Henry, B.E., Hanson, D.R., 2006. The uptake of methyl vinyl ketone, methacrolein, and 2-methyl-3-butene-2-ol onto sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem. A* 110, 2387–2395.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Paulson, S.E., 1999. Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrolein. *Geophys. Res. Lett.* 26, 2191–2194.
- Romakkaniemi, S., Kokkola, H., Smith, J.N., Prisle, N.L., Schwieter, A.N., McNeill, V.F., Laaksonen, A., 2011. Partitioning of semivolatile surface-active compounds between bulk, surface and gas phase. *Geophys. Res. Lett.* 38 (3), L03807. doi:10.1029/2010gl046147.
- Siekmann F., Renard P., Liu Y., Gosset G., Salque G., Voisin D., Thissen R., Traika M., Delort A.M., Monod A. Aqueous phase oligomerization processes of methyl vinyl ketone, in preparation.
- Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *J. Phys. Chem. A* 110, 9665–9690.
- Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Eddingsaas, N.C., Chan, M.N., Loza, C.L., Kwab, A.J., Hersey, S.P., Flagan, R.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H., 2010. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. *PNAS* 107 (15), 6640–6645.
- Szeremeta, E., Barzaghi, P., Böge, O., Herrmann, H., Gmachowski, L., Rudzinski, K.J., 2009. Aqueous-phase reactions of isoprene oxidation products with hydroxyl radicals. In: Maione, Michala, Fuzzi, Sandro (Eds.), *Atmospheric Composition Change – Causes and Consequences – Local to Global*. Aracne editrice S.r.l.
- Tan, Y., Carlton, A.G., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products. *Atmos. Environ.* 44, 5218–5226.
- Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2009. Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8105–8112.
- Tan, Y., Lim, Y.B., Altieri, K.E., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2011. Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11, 18319–18347.
- van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Müller, K., Kramberger, H., Svrčina, B., Bächmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett Jr., J.L., Herrmann, H., 2005. Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): organic compounds. *Atmos. Environ.* 39, 4305–4320.
- Zhang, X., Chen, Z.M., Zhao, Y., 2010. Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9551–9561.



# Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation: on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen

P. Renard<sup>1</sup>, F. Siekmann<sup>1</sup>, A. Gandolfo<sup>1</sup>, J. Socorro<sup>1</sup>, G. Salque<sup>3</sup>, S. Ravier<sup>1</sup>, E. Quivet<sup>1</sup>, J.-L. Clément<sup>2</sup>, M. Traikia<sup>5</sup>, A.-M. Delort<sup>5,6</sup>, D. Voisin<sup>3</sup>, V. Vuitton<sup>4</sup>, R. Thissen<sup>4</sup>, and A. Monod<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, LCE FRE3416, 13331, Marseille, France

<sup>2</sup>Aix Marseille Université, CNRS, ICR UMR7273, 13397, Marseille, France

<sup>3</sup>Université Joseph Fourier, Grenoble 1/CNRS-INSU, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 rue Molière, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France

<sup>4</sup>Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR5274, UJF-Grenoble1/CNRS-INSU, Grenoble, 38041, France

<sup>5</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>6</sup>CNRS, UMR6296, ICCF, BP 80026, 63171 Aubière, France

Correspondence to: P. Renard (renard.pascal@yahoo.fr)

Received: 17 December 2012 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 28 January 2013

Revised: 3 June 2013 – Accepted: 4 June 2013 – Published: 8 July 2013

**Abstract.** It is now accepted that one of the important pathways of secondary organic aerosol (SOA) formation occurs through aqueous phase chemistry in the atmosphere. However, the chemical mechanisms leading to macromolecules are still not well understood. It was recently shown that oligomer production by OH radical oxidation in the aerosol aqueous phase from  $\alpha$ -dicarbonyl precursors, such as methylglyoxal and glyoxal, is irreversible and fast.

Methyl vinyl ketone (MVK) was chosen in the present study as it is an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl that can undergo radical oligomerization in the aerosol aqueous phase. We present here experiments on the aqueous phase OH-oxidation of MVK, performed under various conditions. Using NMR and UV absorption spectroscopy, high and ultra-high resolution mass spectrometry, we show that the fast formation of oligomers up to 1800 Da is due to radical oligomerization of MVK, and 13 series of oligomers (out of a total of 26 series) are identified. The influence of atmospherically relevant parameters such as temperature, initial concentrations of MVK and dissolved oxygen are presented and discussed. In agreement with the experimental observations, we propose a chemical mechanism of OH-oxidation of MVK in the aque-

ous phase that proceeds via radical oligomerization of MVK on the olefin part of the molecule. This mechanism highlights in our experiments the paradoxical role of dissolved  $O_2$ : while it inhibits oligomerization reactions, it contributes to produce oligomerization initiator radicals, which rapidly consume  $O_2$ , thus leading to the dominance of oligomerization reactions after several minutes of reaction. These processes, together with the large range of initial concentrations investigated show the fundamental role that radical oligomerization processes likely play in polluted fogs and atmospheric aerosol.

## 1 Introduction

Although secondary organic aerosol (SOA) represents a substantial part of organic aerosol, which affects air quality, climate and human health, the understanding of its formation pathways and its properties is still limited due to the complexity of the physicochemical processes involved. It is now accepted that one of the important pathways of SOA formation occurs through aqueous phase chemistry (Hallquist et

al., 2009; Carlton et al., 2009; Ervens et al., 2011). In particular, a number of studies have observed the formation of large molecular weight compounds in atmospheric aerosols (see for example Claeys et al., 2004, 2010; Baduel et al., 2010; Liao and Seinfeld, 2005; Nozière et al., 2006) and in cloud/fog droplets (Herckes et al., 2002, 2007).

Recent studies have shown that (aerosol) aqueous phase chemistry of glyoxal (Volkamer et al., 2007, 2009; Ervens and Volkamer, 2010; Lim et al., 2010), methylglyoxal (Tan et al., 2012), pyruvic acid (Guzmán et al., 2006; Tan et al., 2012) glycolaldehyde (Ortiz-Montalvo et al., 2012), methacrolein and methyl vinyl ketone (El Haddad et al., 2009; Liu et al., 2012) can produce significant amounts of SOA. In particular, Volkamer et al. (2007, 2009) and Ervens and Volkamer (2010) have shown that SOA production can occur via cloud and aerosol aqueous phase processes of glyoxal in deliquesced particles named wet aerosol, where ambient relative humidity (RH) ranges from 50 to 80 %. These findings give an extremely large set of conditions where organic aqueous phase processes can occur, i.e., from rain drop, cloud and fog droplet to wet aerosol, for which atmospheric lifetimes ( $< 1$  min – days), liquid water content ( $LWC \sim 10^8\text{--}1\ \mu\text{g m}^{-3}$ ), surface area of a particle, drop or droplet ( $A = \pi D^2 \sim 10^{-2}\text{--}10^{-10}\ \text{cm}^2$ ), particle number concentration ( $\sim 10^{-4}\text{--}10^4\ \text{cm}^{-3}$ ) and individual organic and inorganic chemical concentrations ( $\sim 10^{-2}\text{--}10^6\ \mu\text{M}$ ) vary over orders of magnitude (Ervens and Volkamer, 2010). In their review, Lim et al. (2010) report that aerosol phase reactions of glyoxal with OH radicals performed under high initial concentrations tend to be faster and form more oligomers than non-radical reactions. They conclude that in clouds/fog conditions (i.e., diluted concentrations of  $10^{-2}\text{--}1\ \text{mM}$ ), radical reactions yield organic acids, whereas in wet aerosols (i.e., concentrated conditions of  $10\ \text{mM}\text{--}10\ \text{M}$ ) they yield large multi-functional species, or oligomers, formed via radical–radical reactions. An oligomer is a molecule that consists of a few monomer units (from 2 to up to 30). Lim et al. (2010) and Tan et al. (2012) propose that radical–radical reactions to form oligomers are alkyl–alkyl radical additions, which always compete with  $\text{O}_2$  addition reactions. This explains why oligomer formation is observed only at high initial precursor concentrations, inducing high alkyl radical concentrations (after initial OH-oxidation of the precursor) which are required for radical–radical reactions to take place in competition with the reaction of  $\text{O}_2$ . However,  $\text{O}_2$  concentrations were supposed to stay constant at saturation (i.e., Henry's law equilibrium) in these studies, as they were only measured at the beginning and at the end of the reaction.

In the present study, in order to determine the atmospheric relevance of radical reactions, the radical mechanisms and the influence of  $\text{O}_2$  concentrations on this chemistry is explored in details, using a different precursor, i.e., methyl vinyl ketone. This compound is an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl that is water soluble, it bears a highly reactive function (i.e.,

carbon-carbon double bond) that is likely to play a major role on radical chemistry and oligomer formation, as it was preliminarily shown by Liu et al. (2012). The reactivity of olefin compounds has been scarcely studied in the aqueous phase up to now, although a number of field measurements have observed them in atmospheric waters: unsaturated diacids were detected in rain and fog samples (7–14 % of the total mass of diacids: Kawamura and Ikushima, 1993; Sempéré and Kawamura, 1994; Kawamura et al., 1996) and in marine aerosols (2–7 % of the total mass of diacids; Fu et al., 2013). In clouds, it was observed that 1–18 % of the total mass of carbonyls were unsaturated carbonyls (among which methyl vinyl ketone) (van Pinxteren et al., 2005), and in biogenic aerosols, unsaturated polyols (C5-alkene-triols) represented 2–5 % of the total mass of identified polyols (Claeys et al., 2010). Finally, using NMR spectroscopy, Decesari et al. (2005) detected that 10–35 % (respectively 7–37 %) of the organic chemical functions were unsaturated in fog samples (respectively aerosols) in the Po Valley. In view of these numbers, one can reasonably suppose that 2–20 % of the organic matter concentration is unsaturated in atmospheric waters. Therefore, assuming total water soluble organic compounds (WSOC) concentrations of  $0.01\text{--}1\ \mu\text{M}$  in rain drops,  $1\text{--}100\ \mu\text{M}$  in cloud droplets,  $1\text{--}100\ \text{mM}$  in fog droplets and  $1\text{--}10\ \text{M}$  in wet aerosol, one obtains a range of unsaturated organic compounds of  $0.0002\text{--}0.2\ \mu\text{M}$  in rain drops,  $0.02\text{--}20\ \mu\text{M}$  in cloud droplets,  $0.02\text{--}20\ \text{mM}$  in fog droplets and  $0.02\text{--}2\ \text{M}$  in wet aerosol.

The aim of the present study was to determine the radical mechanisms involved in the oligomerization of MVK, and to identify the oligomers formed via this chemistry. MVK was used as a model compound for unsaturated organic compounds present in atmospheric waters, its initial concentrations were varied from 0.2 to 20 mM, thus representing the total concentrations of unsaturated organic compounds in fog droplet and wet aerosol. In order to determine the atmospheric relevance of this radical chemistry, the influence of temperature and dissolved oxygen concentrations were studied.

## 2 Experimental

A photoreactor was used to simulate the aqueous phase photooxidation of MVK.  $\text{HO}^\bullet$  radicals were generated from  $\text{H}_2\text{O}_2$  photolysis. In order to determine the reaction mechanism, a complete set of analytical strategies was used to identify the oligomers produced. Aqueous aliquots sampled at different photoreaction times were analyzed by mass spectrometry, UV absorbance spectroscopy and NMR. In order to test our radical mechanism for MVK oligomerization, its aqueous phase photooxidation was studied under various conditions of temperature, MVK initial concentrations, and above all, dissolved oxygen concentrations.



## 2.1 Photoreactor

The photoreactor set-up is based on the one described by Yao Liu et al. (2009) and Liu et al. (2012) with some modifications. It is a 450 cm<sup>3</sup> Pyrex thermostated photoreactor. The arc light source (LSH 601, Lot Oriel) is equipped with a 1000 W xenon arc lamp (LSB 551, Lot Oriel). A glass filter (ASTM 892 AM 1.5 standard) was used to remove the UV irradiation below 300 nm, resulting in an irradiance spectrum comparable to that of the sun at sea level, for a 48.3° zenith angle, but approximately twice more intense.

Compared to the set-up used by Yao Liu et al. (2009) and Liu et al. (2012), the photolysis rate constant of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increased by an order of magnitude due to the more powerful lamp used (Table 1). This resulted in higher HO• concentrations using lower H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> initial concentrations, and thus led to faster MVK degradation and kept artifacts due to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactivity to a minimum.

A 50 mL gas space was left over the liquid level. The loss of aqueous MVK to the gas phase was insignificant, based on its Henry's law constant (41 Matm<sup>-1</sup> at 25 °C; Iraci et al., 1999) and on control experiments.

## 2.2 Experimental conditions

All experiments started with irradiation of UHQ water (18.2 MΩ cm, Millipore), then H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, non-stabilized, Acros) was introduced, photolysed for 10 min until photostationary conditions were reached. MVK (99 %, Sigma Aldrich) was finally introduced at time noted 0 min. The experimental conditions (UV-visible irradiation, temperature, concentrations) were chosen in order to be representative of fog droplet and/or wet aerosol conditions. Additionally, a detailed study of the influence of oxygen initial concentrations was performed, in order to determine its role on radical chemistry, and its atmospheric relevance.

### 2.2.1 Control experiments

To check that the observed products resulted from the aqueous phase OH-oxidation of MVK, two control experiments were conducted: (1) MVK (20 mM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (400 mM) under dark conditions, and (2) direct photolysis of MVK (20 mM). MVK was not significantly consumed either in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the dark (1) or under direct irradiation (2). Additionally, we performed (3) direct photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (400 mM) in absence of MVK, and the observed decrease of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations allowed us to determine its photolysis rate constant *J* (Table S1). We used UPLC-UV at 265 nm for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection. The duration of these three control experiments was 300 min, consistent with the reaction time of the actual MVK photooxidation experiments.

### 2.2.2 Initial concentrations of reactants

Tan et al. (2010) have shown the important impact of initial concentrations on oligomer formation for α-dicarbonyls. The experiments were thus carried out with various MVK initial concentrations, i.e., 0.2 mM, 2 mM and 20 mM (corresponding to 9.6 to 960 mg CL<sup>-1</sup>), which can be regarded as representative of the total concentrations of unsaturated organic compounds in fog droplet and wet aerosol (see Introduction).

The ratio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[MVK]<sub>0</sub> = 20 was chosen to favor HO• reaction toward MVK over its reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Reaction R2, in Table S1) by more than 90 %. Under these conditions, HO• concentrations were estimated to approximately 5 × 10<sup>-14</sup> M, which fall in the range of the estimated values for cloud and fog droplets (Herrmann et al., 2010; Ervens and Volkamer, 2010).

### 2.2.3 Temperature, pH and dissolved oxygen

Temperature, pH and dissolved oxygen concentrations were continuously monitored in the solution using a Consort C3020 multi-parameter analyzer. Three relevant temperatures were tested, 5 °C, 9 °C and 25 °C. The pH of the unbuffered solution decreased from 6 to 3 within 90 min of photoreaction (Experiments A, B and C: [MVK]<sub>0</sub> = 20 mM, at 25 °C, 9 °C and 5 °C; Table 1).

At 25 °C, in experiments where dissolved oxygen concentrations were not constrained (Experiments A, B, C, E and F in Table 1), these concentrations were at Henry's law equilibrium with atmospheric O<sub>2</sub> in UHQ water. After H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> introduction the dissolved O<sub>2</sub> concentrations were supersaturated by a factor of 155 % (corresponding to 400 μM of O<sub>2</sub> in experiment A), due to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photooxidation (Reactions R3 and R4 in Table S1), and then they decreased down to nearly 0 during MVK photooxidation. Thus, for these experiments, O<sub>2</sub> was supersaturated (by a factor of 155 %) when MVK was introduced (called “supersaturated initial O<sub>2</sub> concentrations” experiments in the following). Due to this high variability, and also because oxygen is known as a radical polymerization inhibitor (Odian, 2004), the influence of initial dissolved oxygen concentrations were investigated.

To complete the investigation of the role of oxygen, we also performed experiments with low initial O<sub>2</sub> concentrations (experiments D) by bubbling a flow of argon in the solution before injecting MVK in order to evacuate as much O<sub>2</sub> as possible before the reaction started. Then the argon flow was stopped in order to prevent MVK from evaporation, and the samples were collected using a syringe through a septum to avoid atmospheric O<sub>2</sub> entering the reactor.

## 2.3 Mass spectrometric analyses of the solution

An ultra-high performance liquid chromatographic column coupled to a time of flight mass spectrometer equipped with a soft ionization electrospray source was used (Synapt-G2

**Table 1.** Experimental conditions of OH-oxidation of MVK, and comparison with our previous work, the study by Liu et al. (2012). In all studies, all experiments were unbuffered (free pH).

Exp. name/ Ref.	[MVK] <sub>0</sub> (mM)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	O <sub>2</sub> conditions ([O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> μM, %) <sup>a,b</sup>	[O <sub>2</sub> ] (μM) at Henry's law equilibrium <sup>c</sup>	Temp. (°C)	Lamp (W)	J (s <sup>-1</sup> )	[HO•] <sup>d</sup> (M)	τ <sub>life</sub> (min) <sup>e</sup>	Analysis (number of experimental repetitions)
Liu et al. (2012)	20	1000	Supersaturated (1700, 659 %) <sup>a</sup>	258	25	300	7.5 × 10 <sup>-7</sup>	8.6 × 10 <sup>-15</sup>	262	HPLC-ESI-MS
A	20	400	Supersaturated (400, 155 %) <sup>a</sup>	258	25	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (12) ESI-UHRMS (1) UV-spectroscopy (3) NMR-spectroscopy (1)
B	20	400	Supersaturated (580, 161 %) <sup>a</sup>	361	9	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (1)
C	20	400	Supersaturated (656, 164 %) <sup>a</sup>	399	5	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (4)
D	20	400	Low (60, 23 %) <sup>b</sup>	258	25	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (4)
E	2	40	Supersaturated (320, 124 %) <sup>a</sup>	258	25	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (2) UV-spectroscopy (1)
F	0.2	4	Supersaturated (280, 108 %) <sup>a</sup>	258	25	1000	8.5 × 10 <sup>-6</sup>	4.3 × 10 <sup>-14</sup>	52	UPLC-ESI-MS (2) UV-spectroscopy (1)

<sup>a</sup> Dissolved O<sub>2</sub> concentration at time 0 (i.e., MVK introduction), in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, surrounded by ambient air;<sup>b</sup> Dissolved O<sub>2</sub> concentration at time 0, in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, after 30 min of argon flow bubbling into the solution;<sup>c</sup> Theoretical [O<sub>2</sub>] (μM) at Henry's law equilibrium in ambient air before H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition from Benson and Krause (1984);<sup>d</sup> The HO• concentrations were calculated assuming the steady state approximation at time 0:  $[\text{OH}] = \frac{2 \times J \times [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{\text{MVK}} \times [\text{MVK}] + k_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]}$ <sup>e</sup> MVK life time towards OH-oxidation:  $\tau_{\text{life}} = \frac{1}{k_{\text{MVK}}[\text{OH}]}$ 

HDMS, Waters). It is noted UPLC-ESI-MS hereafter. This instrument enabled us to demonstrate the oligomerization dependence on oxygen, and to follow the oligomerization kinetics. One of the experiments A (at 25 °C, Table 1) was performed using an ultra-high resolution mass spectrometer coupled to an electrospray ionization source, noted ESI-UHRMS (LTQ-Orbitrap-XL, Thermo).

### 2.3.1 UPLC-ESI-MS analyses

Aqueous samples (taken from the photoreactor) were analyzed for organic species using Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry and Ion Mobility Spectrometry (Synapt G2 HDMS, Waters, MA, USA) combined with electrospray ion (ESI) source and coupled with an Acquity UPLC system (Waters). The mass spectrometer was used in its resolution mode, up to 18 000 FWHM (Full width at half maximum) at 400 Da and allowed the determination of elemental composition of some organic species, using the I-FIT software. The I-FIT isotope predictive filtering is a strategy to reduce the number of proposed elemental compositions using algorithms to estimate the number of carbon, oxygen or sulfur atoms in an unknown molecule based on the mass of the molecular ion and the relative intensity of the 1st and 2nd isotopes (Hobby, 2005).

The chromatographic separations were carried out on a HSS T3 UPLC column (Waters Acquity High Strength Silica T3, 2.1 × 100 mm, 1.8 μM) at 40 °C. The mobile phases consisted in (A) 0.1 % formic acid in water (Fluka, 98 %) and (B) Acetonitrile (CAN; Optima LC-MS, Fischer). The gra-

dient elution was performed at a flow rate of 600 μL min<sup>-1</sup> using 5 to 95 % of B within 7 min and held at 95 % of B for 1.5 min. The sample injection volume was 10 μL.

The ESI source of this instrument contains two individual orthogonal sprays. One spray is for the column eluent, and the other one is for the internal standard called lock-mass. During each chromatographic run, leucine enkephalin (2 ng μL<sup>-1</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, MW 555.27, Waters Q-ToF product) was used for lock-mass correction to obtain accurate masses for each organic component eluting from the column. The lock-mass syringe pump was operated at 7 μL min<sup>-1</sup>. A solution of sodium formate (CO<sub>2</sub>HNa, Waters Q-ToF product) was infused daily in the ESI source to calibrate the instrument. Optimum ESI conditions were found using a 2.5 kV capillary voltage, 40 V sample cone voltage, 450 °C desolvation temperature, 120 °C source temperature, 20 L h<sup>-1</sup> cone gas flow rate and 800 L h<sup>-1</sup> desolvation gas flow rate. The ESI source has been optimized directly with the samples. These parameters allow increasing the signal to noise ratio, keeping soft ionization technique.

Data were collected from 50 to 1800 Da in the positive and negative ionization modes. All products were detected as their protonated molecules ([M + H]<sup>+</sup>) or sodium adducts ([M + Na]<sup>+</sup>) in the positive mode, and their deprotonated molecules ([M - H]<sup>-</sup>) in the negative mode.

For experiments A (Table 1), complementary analyses were performed using MS/MS fragmentation to confirm the structure of the products. MS/MS experiments (below 200 Da) were carried out with a trap collision energy ramp

from 5 to 20 eV. Additionally, traveling wave ion mobility allowed us to separate ions which had the same elemental formula. The main parameters were the IMS Wave Velocity  $650 \text{ m s}^{-1}$  and the IMS Wave Height 40 V.

### 2.3.2 ESI-UHRMS analyses

One of the experiments A (at  $25^\circ\text{C}$ , Table 1) was performed using an ultra-high resolution mass spectrometer coupled to an ESI source (LTQ-Orbitrap-XL, Thermo). Aqueous aliquots sampled from the photoreactor were diluted by a factor of 2 with ACN, and directly infused into the ESI at a  $3 \mu\text{L min}^{-1}$  flow rate. Using a mixture (1 : 1) of ACN and aqueous samples helps the desolvation process in the ESI source, thereby ensuring more stable operations. ACN was chosen against methanol as this latter was shown to occasionally induce esterification during the ionization (Bate-man et al., 2008). Each sample was measured in the negative and positive ionization modes, with the following optimized settings: source voltage – 3.5 kV; capillary temperature –  $275^\circ\text{C}$ ; tube lens voltage – 50 V in the positive mode; and source voltage – 3.7 kV; tube lens voltage – 90 V and same capillary temperature in the negative mode.

Transient acquisition time was set to 1 s, which corresponds to a nominal resolution of 100 000 at 400 Da, and to observe individual peaks resolution (FWHM) typically better than 200 000 at 200 Da. Each spectrum was obtained by averaging 20 min of acquisition time, so as to increase the  $S/N$  ratio of the lower intensity peaks. Acquisition was performed over two overlapping mass ranges: 50–300 Da and 150–1500 Da. This method overcomes transfer limitations of very wide mass ranges in the ion optics which guide the molecular ions through the LTQ to the Orbitrap mass analyzer.

External mass calibration was made daily by infusing a calibration mixture (L-methionine-arginyl-phenylalanyl-alanine, caffeine, and ultramark: MSCAL 5-10EA Supelco) having peaks in the range 195 to 1921 Da. The obtained mass accuracy was as low as 2–5 ppm, and better for peaks with a relative intensity above 0.5 % (Makarov et al., 2006).

For our moderately complex mixture ( $\sim 6000$  peaks), containing only O, C, H, and Na, unambiguous elemental formula assignments were established below 350 Da within 1 mDa using a custom computer software (Attributor v1.05) developed by Orthous-Daunay (2011) and described in Danger et al. (2013). It is based on a suite of scripts that allow to evaluate the most probable attribution of a high resolution peak, based on its mass, the presence and relative intensity of isotopic peaks, as well as chemical rules (nitrogen rule, even electron ions, etc.) Using a Kendrick analysis (Hughey et al., 2001) based on the MVK pattern (i.e.,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ) found by Liu et al. (2012) and on the unambiguous attribution of most peaks below 350 Da, series of regularly spaced peaks were identified in the spectrum, and used to extend the formula attribution toward higher masses. This extension into

Kendrick series was also checked against isotopic patterns. Typical standard deviation of the Kendrick mass defect in any such identified series was lower than 0.5 mDa, which ensures the proper attribution of all the members of a series to within less than 1 mDa in the full mass range explored (i.e., 50–1500 Da).

## 2.4 Spectroscopic analyses of the solution

### 2.4.1 UV Spectroscopy

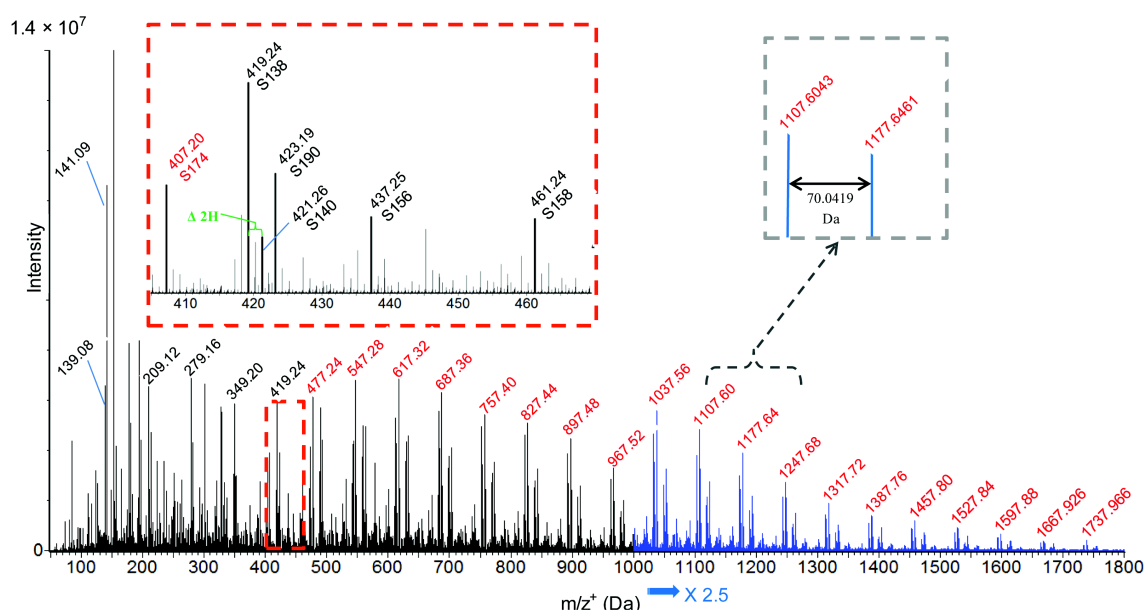
UV absorption spectroscopy (Agilent 8453) was used in a wavelength range from 190 to 400 nm to monitor MVK concentrations and chemical structure changes during the reaction. Diluted in water, MVK shows, like all  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones (Yadav, 2012), an intense absorption band (K-band;  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition) at 211 nm ( $\epsilon_{211} = 7692 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and a weak absorption band (R-band;  $n \rightarrow \pi^*$  transition) at 296 nm ( $\epsilon_{296} = 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Because the absorbance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  below 240 nm is intense (i.e.,  $\epsilon_{211} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), it was interfering with the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of MVK under our experimental conditions, where  $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{MVK}]_0} = 20$ .

A volume of catalase from bovine liver (C 3155, Sigma Aldrich) was added to each sample to quench efficiently the  $\text{H}_2\text{O}_2$  absorbance signal within a few minutes (Li and Schellhorn, 2007).

### 2.4.2 NMR spectroscopy

One of the experiments A was analyzed using NMR spectroscopy (Table 1). The instrument used was a Bruker Avance 500 MHz equipped with a 5 mm inverse-triple tuned (TXI)  $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$  with  $z$  gradient coil probe. For 1-D  $^1\text{H}$ -Spectra, 128 scans were collected with an impulsion time of  $7.5 \mu\text{s}$ , a relaxation delay of 5 s, an acquisition time of 4.67 s, a spectral window of 5000 Hz and 64 K data points zero filled to 128 K before Fourier transformation with 0.3 Hz line broadening. For 2-D homonuclear (COSY and TOCSY) and heteronuclear ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC and HMBC) experiments were performed with quadrature phase detection in both dimensions, using state-TPPI or QF detection mode in the indirect one. For each 256 (homonuclear experiments) or 512 (heteronuclear experiments) increments in the indirect dimension, 2 K data points were collected and 16 or 32 transients were accumulated in the direct dimension.  $^{13}\text{C}$  decoupling (GARP) was performed during acquisition time for heteronuclear experiments. A  $\pi/2$  shifted square sine-bell function was applied in the indirect dimension before Fourier transformation. Spectra were treated with Topspin version 2.0. All NMR spectra were recorded at  $25^\circ\text{C}$ .

Aliquots of  $540 \mu\text{L}$  of the aqueous solution sampled from the photoreactor (at 5, 10, 25, 70 and 90 min of reaction) was supplemented with  $60 \mu\text{L}$  of a buffer containing 100 mM phosphate and 5 mM of sodium tetra deuterated trimethylsilyl propionate ( $\text{TSPd}_4$ , Eurisotop).  $\text{TSPd}_4$



**Fig. 1.** Mass spectrum (obtained using UPLC-ESI-MS from 0 to 1800 Da) for the retention time range 0 to 7 min, in the positive mode, at  $t = 50$  min of experiment C. The most intense series (S174) is highlighted in red. Each group of peaks represents a degree of polymerization (DP). Left zoom: main series detected for DP = 4. Right zoom: MVK regular pattern of mass differences of 70.0419 Da. Another regular pattern of mass difference of 2.0157 Da corresponding to 2 H is also observed (in green in the left zoom).

constituted a reference for chemical shifts (0 ppm) and quantification. Final volumes of 600  $\mu\text{L}$  of prepared samples were put in 5 mm-diameter NMR tubes.

Additionally, an aliquot of 5 mL sampled at the end of the kinetic (90 min of reaction) was freeze-dried, re-suspended in 600  $\mu\text{L}$  of  $\text{CDCl}_3$  and transferred in a 5 mm NMR tube for further 1-D and 2-D NMR analysis.  $\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{CDCl}_3$  were used for locking and shimming.

### 3 Results and discussions

#### 3.1 Evidence for the formation of oligomers by radical oligomerization of MVK

The aqueous phase OH-oxidation of MVK leads to the formation of series of oligomers as indicated by the analyses of our solutions, and is in good agreement with the study by Liu et al. (2012). Furthermore, the whole set of analyses showed that the produced oligomers were formed by radical oligomerization of MVK, as discussed below. The ionic oligomerization of MVK (through carbocations or carbanions) was unlikely under our experimental conditions because the protic and nucleophilic characters of the solvent (water) inhibit oligomerization by reacting instantly with carbocation and carbanion initiators (O'dian, 2004).

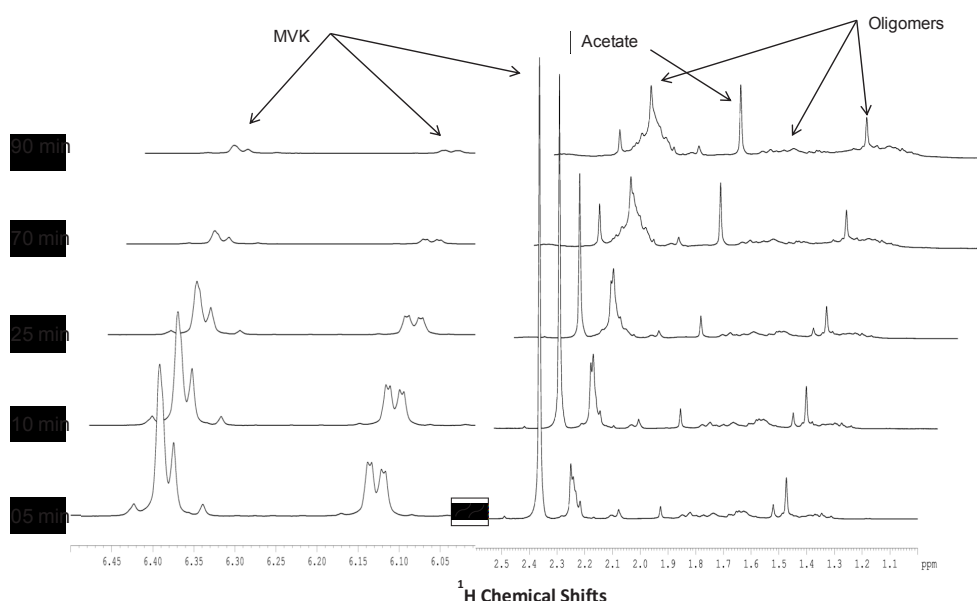
#### 3.1.1 Series of oligomers evidenced by mass spectrometry and NMR spectroscopy

Figure 1 shows a mass spectrum (obtained using UPLC-ESI-MS) for the retention time range 0–7 min, recorded in the positive mode, at 50 min of MVK photooxidation at 5  $^{\circ}\text{C}$  (experiment C in Table 1). Spectra typically contain hundreds of peaks in both modes, and it was out of the scope of this study to explore their full complexity. Yet, oligomer systems are clearly visible, with very regular spacing of 70.0419 Da, which correspond to the exact mass of the precursor, MVK, as confirmed by the ESI-UHRMS analysis. These systems extend up to 1800 Da, thus containing up to 25 monomers. Using a lower intensity xenon lamp, and a lower resolution mass spectrometer (Table 1), Liu et al. (2012) also found oligomer series at the same nominal masses, with slightly different intensities. The main differences observed here were the kinetics. The maximum intensity was reached around 50 min here at 25  $^{\circ}\text{C}$ , instead of 20 h previously (Liu et al., 2012) at the same temperature, certainly due to the higher  $\text{HO}^{\bullet}$  concentrations obtained here with a more powerful irradiation lamp (Table 1).

Experiment A was repeated 12 times and analyzed using the same UPLC-ESI-MS conditions. The exact masses measured for the oligomers were very repeatable, as was the kinetics of their appearance and of MVK consumption.

Experiment A was also monitored once using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Table 1). Figure 2 shows  $^1\text{H}$  NMR peaks resonating at 2.36 ppm (s), 6.13 ppm (dd), 6.37 ppm (m) and





**Fig. 2.** Monitoring experiment A by 1-D  $^1\text{H}$  NMR (recorded in phosphate buffer containing 10 %  $\text{D}_2\text{O}$ ). The intensities of oligomer structures increase with time, to the detriment of MVK.

6.39 ppm (m) that were assigned to the  $^1\text{H}$  of MVK. These  $^1\text{H}$  peaks decreased with time while new  $^1\text{H}$  NMR signals resonating at 1.15–1.88 ppm and 2.13–2.34 ppm increased with time, indicating the formation of reaction products, to the detriment of MVK. These signals are very wide and are consistent with the presence of overlapping signals due to a variety of oligomers (Alarifi and Aouak, 2009; Ziaee et al., 2009). Overall, both mass spectrometry and NMR measurements indicate that a wide variety of oligomers was formed from the reactivity of MVK and that this formation of high mass oligomers occurs through an extremely fast mechanism, as in radical propagation systems.

### 3.1.2 Indications on the chemical structure of the monomers according to NMR and UV-spectroscopic measurements

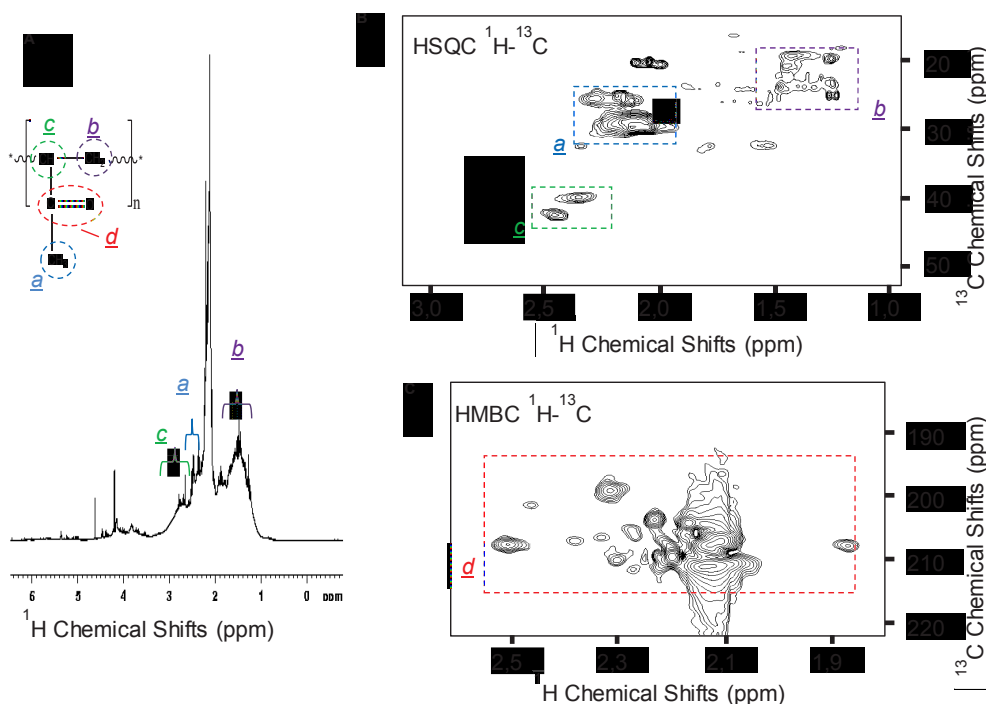
In order to identify the structure of the oligomers observed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in Fig. 2, the sample taken at the end of the reaction (experiment A at 90 min) was freeze-dried and re-suspended in  $\text{CDCl}_3$  leading to a concentrated solution of the oligomers allowing the measurement of 1-D and 2-D NMR spectra (Fig. 3). The analysis of the  $^1\text{H}$  NMR resonances in the 1-D  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Fig. 3a) and of the  $^1\text{J}^1\text{H}-^{13}\text{C}$  correlations present on the 2-D  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC NMR spectrum (Fig. 3b) allowed proposing assignments of CH,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  functional groups of the putative oligomeric structure shown in Fig. 3. Long range  $\text{J}^1\text{H}-^{13}\text{C}$  correlations observed on the 2-D  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMQC NMR spectrum (Fig. 3c) clearly demonstrated the presence of  $\text{C}=\text{O}$  functional groups belonging to the proposed oligomeric structure. NMR experiments also showed that

MVK was largely converted into oligomer forms and that most of the signals of  $\text{C}=\text{C}$  bonds have disappeared at 70 and 90 min of reaction, thus indicating that the oligomers are mostly aliphatic.

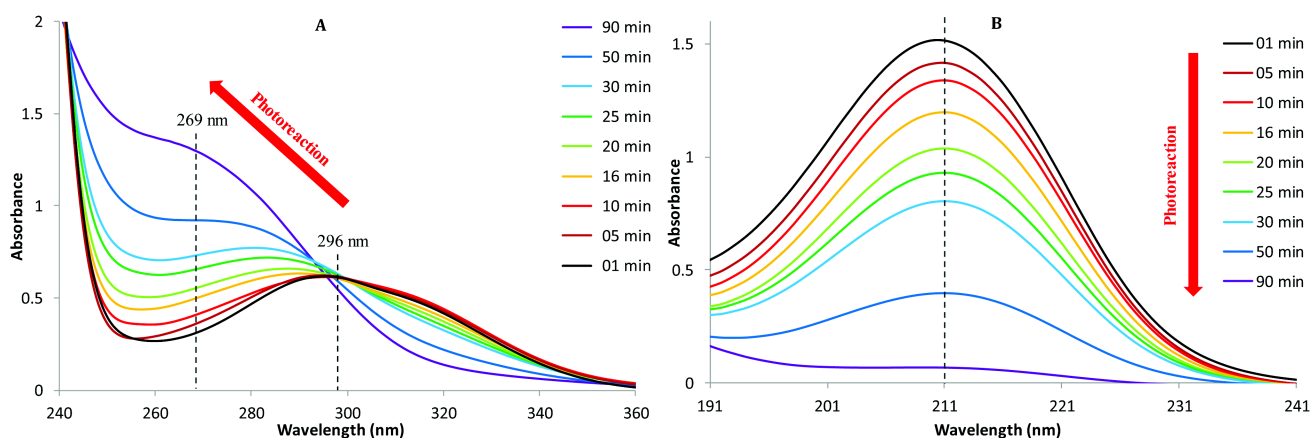
Using UV absorption spectroscopy from 190 to 400 nm during experiment A, the evolution of the two intense absorption bands of MVK are shown in Fig. 4. During the photooxidation process, the  $n \rightarrow \pi^*$  transition (Fig. 4a) was clearly shifted to shorter wavelengths (blue shift; i.e., from 296 nm at time 0 to 269 nm at 90 min of reaction), with increasing absorption intensity. The  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition did not show any shift (in the range of the investigated wavelengths) (Fig. 4b), but a clear decrease of its intensity (at 211 nm) was observed. The observed blue shift shows that, in the reaction products formed, the corresponding transition needs higher energy (than in MVK) to get excited (i.e., at shorter wavelengths). This can be due to the loss of the conjugation, probably due to the loss of the vinyl function, in good agreement with the NMR analyses. Furthermore, the absorption intensity at 211 nm was directly proportional to the MVK concentrations during the reaction, as it was verified with  $^1\text{H}$  NMR (at 2.36 ppm) and with mass spectrometry.

### 3.1.3 Time profiles of MVK, and reaction products

The observed kinetics of the MVK degradation (Fig. 5) were characteristic of those of the monomers in radical polymerization (Pearce et al., 1982). During the initiation step of the reaction ( $\sim 13$  min at  $25^\circ\text{C}$ ), MVK was slowly degraded, and low molecular weight reaction products were formed, such as acetate as observed by 1-D  $^1\text{H}$  NMR (at 1.90 ppm, Fig. 2). More generally, organic acids were produced, as denoted by



**Fig. 3.** Proposed structure identification of oligomers. 1-D  $^1\text{H}$  NMR spectrum (A) and 2-D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR spectra (B and C) of a sample taken at 90 min of reaction during experiment A, freeze-dried and re-suspended in  $\text{CDCl}_3$ .

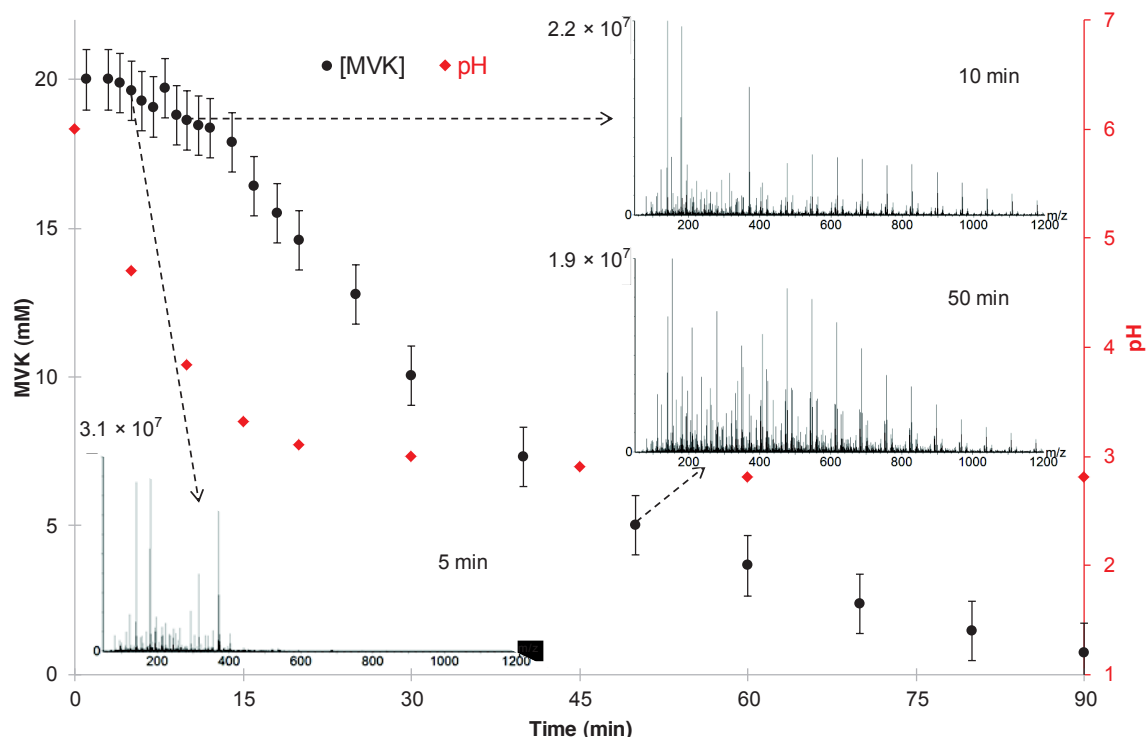


**Fig. 4.** UV absorption spectra of the solutions sampled during experiment A (with catalase added prior to analysis), (A): from 240 to 360 nm; and (B): diluted by 100 from 191 to 241 nm.

the fast decrease of the pH, from 6 to 4, during this step. After 13 min, oligomerization started, and the kinetics of MVK degradation significantly increased (Fig. 5). The maximum of oligomers intensity was reached at 50 min of reaction, for the major series. After 90 min of reaction, more than 95 % of MVK was consumed and the oligomers started to decrease.

### 3.1.4 Comparison of the oligomers formed by OH-oxidation of MVK with a synthetic oligomer of MVK

In order to confirm the radical MVK oligomerization during OH-oxidation, oligomers of MVK were synthesized using a water-soluble radical initiator (V50: 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride, Wako) which forms two symmetric radicals by thermal homolysis (Reaction 6 in Supplement Table S2), under oxygen-free conditions at  $T \geq 50^\circ\text{C}$  and similar initial concentrations



**Fig. 5.** MVK time profile (as measured by UV Spectroscopy) and mass spectra (obtained using UPLC-ESI-MS for the retention time range 0–5 min in the positive mode) at 5, 10 and 50 min of reaction, during experiment A (MVK 20 mM, 25 °C, under supersaturated O<sub>2</sub> initial conditions).

of MVK as in our photooxidation experiments (Table S2). [MVK]<sub>0</sub>/[V50]<sub>0</sub> ratio was kept constant at 80 (Table S2) and UV absorption spectra were monitored at the beginning ( $t = 0$  min) and after the reaction ( $t = 120$  min).

UV absorption spectra obtained during the OH-oxidation of MVK in the aqueous phase (Fig. 4) and after the synthesis of MVK oligomers in the aqueous phase (Fig. S1) both showed the same blue shift on the  $n \rightarrow \pi^*$  transition band (from 296 nm), and a significant decrease of the intensity at 211 nm.

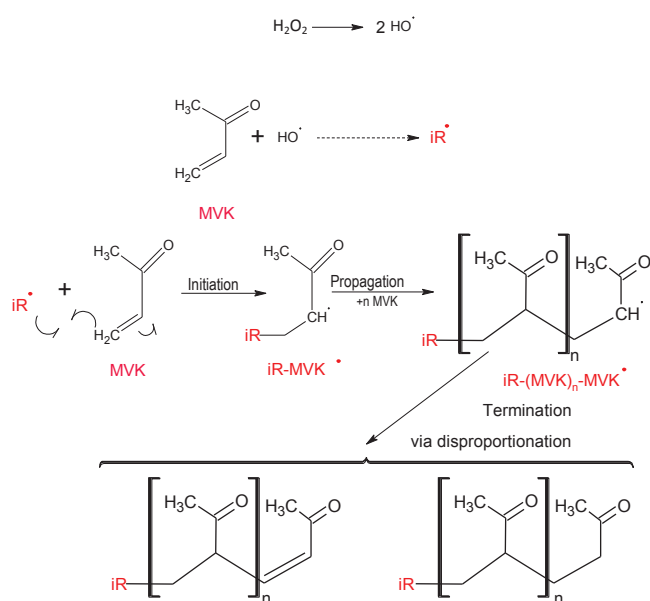
The mass spectra obtained for the synthesized oligomer (Fig. S2) were very similar to those obtained during the OH-oxidation of MVK in the aqueous phase (Fig. 1). Figure S2 shows very regular spacing of 70.0419 Da, and a Poisson distribution, typical of polymers (Pearce et al., 1982). Additionally, the method used to identify the initiator radicals (see Sect. 3.2 below), applied to the high resolution mass spectrum obtained from the synthesized oligomers, allowed us to determine the chemical formula of the initiator radical formed from the V50 molecule (Reactions 6 and 7 in Supplement Table S2).

Overall, this comparison confirms the radical character of the MVK oligomerization during its OH-oxidation in the aqueous phase under similar conditions.

### 3.2 Proposed mechanism of radical oligomerization of MVK

In view of the observations performed in Sect. 3.1, we proposed a simple chemical mechanism of radical oligomerization of MVK that is likely to occur during its OH-oxidation in the aqueous phase (Fig. 6). In the initiation step, the reactivity of MVK towards the HO• radical yields (directly or indirectly: see below Sect. 3.4) initiator radicals iR• (Odián, 2004). Each radical adds on another MVK molecule by opening its vinyl double bond, leading to the formation of another radical, iR-MVK• which can then add to another MVK molecule in the same way, and so on, leading to the formation of a large radical, iR-(MVK)<sub>*n*</sub>-MVK•. The propagation keeps on increasing the chain length, until the radical termination. Termination occurs by bimolecular reaction between two radicals, by coupling or by disproportionation (Fig. 6), thus yielding, for each initiator radical iR•, two oligomer series including one saturated and one unsaturated terminal group (Gibian and Corley, 1973).

This chemical mechanism is in very good agreement with our experimental observations. The regular mass spacing of 70.0419 Da observed in mass spectra (Fig. 1) corresponds exactly to the mass of the monomer MVK in the mechanism. Radical oligomerization is in good agreement with a very fast propagation with prompt growth of the chain



**Fig. 6.** Scheme of the proposed mechanism of radical oligomerization of MVK in the aqueous phase, initiated by OH-oxidation.  $\text{iR}^\bullet$  is an initiator radical; MVK is the monomer or the repeating unit,  $n$  is the degree of polymerization. For clarity, only the external radical additions are shown.

to high molecular weight oligomers after an initiation step (Fig. 5). The MVK oligomerization is in good agreement with the significant loss of the vinyl group observed in Figs. 2 and 3, which is correlated with a significant loss of double bond conjugation as observed in Fig. 4. Additionally, this is in agreement with the fact that oligomerization of carbon-carbon double bonds is by far more likely than carbonyl groups because of the polarized nature of the latter (Odian, 2004).

Finally, the termination step of the mechanism is in good agreement with the observation of the same degree of polymerization (DP) (i.e.,  $n$  = number of monomers) for series of oligomers in mass spectra distant by 2.0156 Da (Fig. 1).

The scheme of the proposed mechanism (Fig. 6) only shows radical additions on the  $\beta$ -carbon of MVK for clarity. Although both  $\alpha$ - $\beta$ -additions are possible at each step,  $\beta$ -additions are likely favored because resonance with the carbonyl group gives it a stronger positive character. These additions lead to the formation of a number of isomers that grows exponentially with the DP. This is clearly observed in Fig. S3 showing the extracted UPLC-ESI-MS chromatogram of one of the most intense series of oligomers  $\text{R-OH-(MVK)}_n$  (S174 colored in red in Fig. 1) formed during OH-oxidation of MVK after 50 min of reaction. The retention time of the oligomers regularly increases with the DP, certainly due to the growth of the corresponding molecules. Additionally, the width of the chromatographic peaks increases with the DP (from  $n = 1$  to  $n = 5$ ) unambiguously indicating that there are different products at the same mass, probably because of

different tacticities of oligomers. After  $n = 5$ , the peaks become sharper and their area decreases, indicating that one way of oligomerization may be privileged due to steric hindrance for example. In this series, which is one of the most intense ones, oligomers with a DP up to 23 ( $n = 23$ ) were detected.

### 3.3 Effects of initial conditions on the oligomer formation

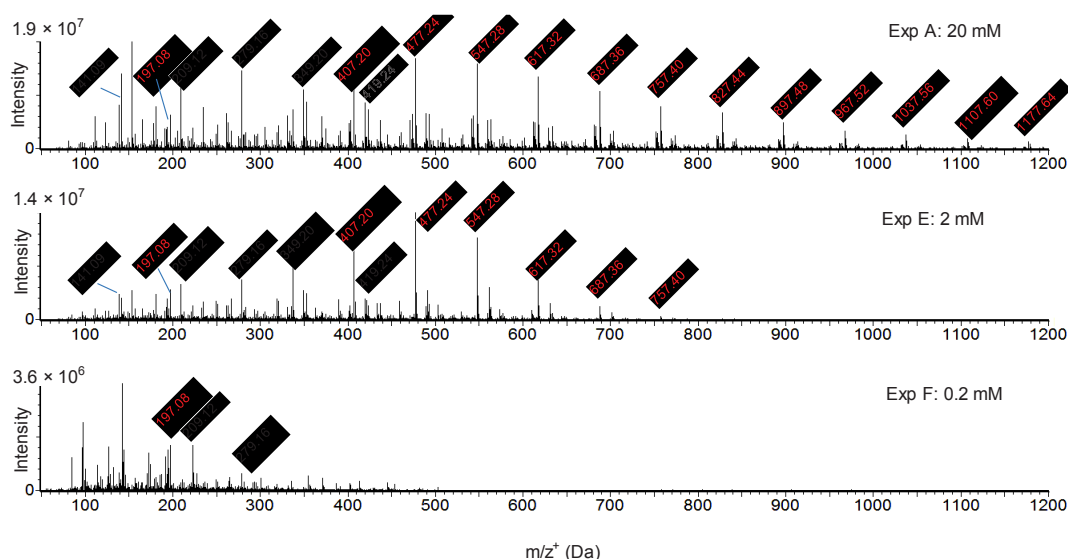
The parameters varied, oxygen concentrations, temperature and MVK initial concentrations were chosen because they are known to significantly influence radical polymerization (Odian, 2004). A second reason for testing the influence of the initial concentrations of MVK was that organic concentrations can vary by orders of magnitude in the atmosphere from cloud droplet to wet aerosol (see Introduction).

Dissolved  $\text{O}_2$  is known as a major inhibitor of radical polymerization, and also atmospheric dissolved  $\text{O}_2$  concentrations in the condensed phase are not known, but are supposed to be saturated. Temperature is known to influence not only the kinetics of the reactions but also the oxygen Henry's law equilibrium (Table 1). The results of these experiments allowed us to confirm the mechanism of radical oligomerization of MVK, and also to identify a number of radical initiators (Sect. 3.4).

#### 3.3.1 Effect of initial concentrations of MVK

Between experiments A, E and F (Table 1), initial concentrations of MVK varied from 20 to 0.2 mM with identical temperature (25 °C) and similar initial dissolved  $\text{O}_2$  concentration (supersaturated). These three experiments show that different initial concentrations of MVK induced important effects on the oligomer formation, as observed by UPLC-ESI-MS (Fig. 7). The same major series of oligomers were observed at the three initial concentrations, but the chain length increased with the initial MVK concentration. For example, for the series depicted in red in Fig. 1 and in Fig. 7, the observed DP was 23 at 20 mM initial MVK concentration, 9 at 2 mM, and 4 at 0.2 mM. This correlation between the DP and the initial concentration of MVK is in very good agreement with the kinetic chain length of a radical chain oligomerization (Odian, 2004).

Finally, Fig. 7 clearly shows that for the high initial MVK concentrations (2 and 20 mM), the main reaction products were the oligomers (up to 800 and 1800 Da, respectively), while at the low initial MVK concentration studied (0.2 mM), low molecular weight reaction products were mainly formed (up to 230 Da). It is probable that at the latter initial concentration, the observed formation of initiators recombined because the MVK concentration was too low to propagate the radical oligomerization to higher chain lengths.



**Fig. 7.** Mass spectra (obtained using UPLC-ESI-MS, for the retention time range 0–5 min, in the positive mode) during experiments A, E and F (i.e., at 25 °C, for different initial MVK concentrations and at different reaction times (corresponding to the maximum oligomers intensity): 5 min for 0.2 mM; 15 min for 2 mM and 50 min for 20 mM. The most intense series (S174) is highlighted in red, as in Fig. 1).

### 3.3.2 Effects of initial concentrations of dissolved oxygen and temperature

Experiments A and D (Table 1) were performed under the same initial concentrations of MVK (20 mM) and temperature (25 °C), with very different initial dissolved O<sub>2</sub> concentrations: supersaturated and low initial O<sub>2</sub> concentrations, respectively, i.e., higher and lower than Henry's law equilibrium (by a factor of 1.7 and 4.5, respectively; Table 1). The results showed that the initial dissolved O<sub>2</sub> concentrations had a drastic effect on oligomerization, and on the kinetics of MVK consumption, in very good agreement with a mechanism of radical oligomerization of MVK. Dissolved O<sub>2</sub> is known to inhibit free radical photo-oligomerization by reacting with radical species to form chain terminating oxygenated compounds such as hydroperoxides (Decker and Jenkins, 1985). In our experiments, a strong inhibition of the oligomer formation by 155 % supersaturated dissolved O<sub>2</sub> was observed (Fig. 8a): at low initial O<sub>2</sub> concentrations (experiment D), the whole oligomer series developed within 5 min of reaction, while only first elements of the series appeared at the same reaction time under “supersaturated initial O<sub>2</sub> concentrations” (experiment A). This phenomenon, which was observed for all the other series of oligomers, shows that the reactivity of the initiator radicals (iR<sup>•</sup>) underwent a competition kinetic between their reaction towards O<sub>2</sub> and towards MVK for further oligomerization propagation. When O<sub>2</sub> was present, iR<sup>•</sup> consumed O<sub>2</sub> very rapidly (i.e., faster than O<sub>2</sub> renewal from the gas phase and from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactivity), and when O<sub>2</sub> concentration was sufficiently low, the competition furthered the oligomerization pathway which was extremely fast. Figure 9 shows a very contrasting be-

havior of MVK time profiles between “low initial O<sub>2</sub> concentrations” and “supersaturated initial O<sub>2</sub> concentrations” conditions. Under “supersaturated initial O<sub>2</sub> concentrations”, two kinetic steps were observed: a slow one during which the oligomers were poorly formed, followed by a fast one where oligomers were actively formed (Figs. 5 and 9b). In contrast, under “low initial O<sub>2</sub> concentrations”, the kinetic of MVK consumption was fast from the beginning (only one step was observed), and oligomerization started as soon as MVK was introduced (Figs. 9a and 8).

Figure 9 also shows the behavior of dissolved O<sub>2</sub> under three different conditions (experiments D, A and C). For all of these conditions, before the injection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dissolved O<sub>2</sub> was at its Henry's law equilibrium with ambient O<sub>2</sub> in the gas phase. When H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added, dissolved O<sub>2</sub> concentrations increased due to the self reaction of HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and/or O<sub>2</sub><sup>•−</sup> radicals in the aqueous phase (see Reactions R3 and R4 in Table S1). Then, as soon as MVK was introduced, the time profiles of O<sub>2</sub> concentration followed those of MVK, thus indicating that O<sub>2</sub> reacted with the radicals formed from MVK, even when oligomerization was the dominant pathway. Interestingly, under “supersaturated initial O<sub>2</sub> concentrations”, the oligomerization acceleration started when O<sub>2</sub> concentrations were depleted from their initial values, but still they were higher than their Henry's law equilibrium (by a factor of 120 % and 140 % at 25 and 5 °C, respectively), thus showing the atmospheric relevance of these oligomerization processes (see atmospheric implications).

Experiments A, B and C differ for the temperature (i.e., 25 °C, 9 °C and 5 °C) with identical initial concentrations of MVK (20 mM) and similar dissolved O<sub>2</sub> concentration (supersaturated). The kinetic decay of MVK was clearly

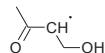


**Table 2.** Oligomer series identified by UPLC-ESI-MS and ESI-UHRMS in positive and negative modes.

Series		iR-(MVK) <sub>n=1</sub>	$\Delta_{\text{intensity}}^d$	
Name <sup>a</sup>	Formulas <sup>b</sup>	Formulas <sup>c</sup>	$m/z$ (Da) <sup>c</sup>	
S138	MVK-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , +H] <sup>+</sup>	139.0759	+13 %
S140		[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , +H] <sup>+</sup>	141.0916	+30 %
S156	R-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , +H] <sup>+</sup>	157.0865	+12 %
S158		[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , +Na] <sup>+</sup>	181.0841	+10 %
S154	MVK-OH-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	153.0552	-19 %
S156'		[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	155.0708	-6 %
S190	R-(MVK) <sub>n</sub> -OOH	[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , +Na] <sup>+</sup>	213.0739	-6 %
S172	R-OH-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , -H] <sup>-</sup>	171.0657	-16 %
S174		[C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , +Na] <sup>+</sup>	197.0814	-2 %
S128	(Acetic acid)-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	127.0395	-39 %
S130		[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	129.0552	-17 %
S140'	(Methylglyoxal)-(MVK) <sub>n</sub>	[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	139.0395	-28 %
S142		[C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , -H] <sup>-</sup>	141.0552	-12 %

<sup>a</sup> For each series, the name is given by "S" followed by a number corresponding to the nominal mass of the first oligomer, i.e., iR-(MVK)<sub>n</sub> = 1.

<sup>b</sup> The chemical structures are given in Fig. 10. R• corresponds to the radical:



<sup>c</sup> Ions (and corresponding  $m/z$ ) identified by UPLC-ESI-MS and/or ESI-UHRMS in experiment A;

<sup>d</sup> Intensity ratio of the series after 50 min of OH-oxidation of MVK (20 mM):

$$\Delta_{\text{intensity}} = \frac{\text{TSI}_{\text{Low O}_2} - \text{TSI}_{\text{supersaturated O}_2}}{\text{TSI}_{\text{supersaturated O}_2}}, \text{ with: TSI} = \text{total Series' intensity}$$

influenced by the temperature during the initial step (Fig. 9b and c). Additionally, the lower temperature induced higher initial dissolved O<sub>2</sub> concentrations, and both these phenomena explain the time delay of the acceleration of oligomerization at 5 °C compared to 25 °C (at around 25 and 13 min, respectively). In contrast, the fast decay of MVK was not influenced by the temperature, thus showing that the radical mechanism of oligomerization of MVK at 20 mM is the dominant pathway for MVK consumption at this step, and it has a very small activation energy.

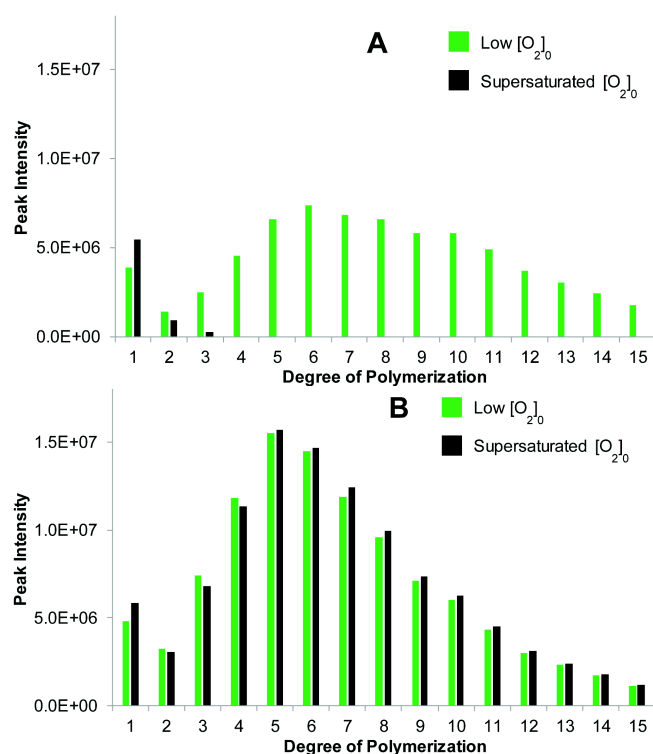
Finally, when most of the MVK was consumed, all oligomer series reached their maximum intensities, with slight differences from one condition to the other as illustrated for one series in Fig. 8b. These slight differences are particularly interesting to investigate the comprehension of the initial steps of the radical mechanism.

### 3.4 Identification of oligomers and their initiator radicals

In Fig. 10, starting from the known mechanism of OH-oxidation of MVK in the aqueous phase (Liu, 2011; Zhang et al., 2010; Huang et al., 2011), the possible oligomerization developments were added according to the experimental observations discussed above. The chemical structures of the identified oligomers are shown in Fig. 10 as well as

their series names. The latter are also reported in Table 2 together with the corresponding  $m/z$  and chemical formulas obtained for the first oligomer ( $n = 1$ ) of each series (i.e., iR-(MVK)<sub>n=1</sub>) by UPLC-ESI-MS and ESI-UHRMS analyses. The identification was performed on the smallest oligomer of each series because the resolution and sensitivity of both instruments are optimum for  $100 < m/z < 350$  Da. The identifications of the most intense peaks were further confirmed by MS/MS analyses. This method of identification, applied to the synthetic oligomers of MVK formed from the V-50 initiator, allowed us to identify the most intense series of oligomers as the one shown in Reaction (R7) (in Supplement Table S2), thus showing the robustness of the method. The identification of the longer chain oligomers ( $n \geq 2$ ) was further completed by the Kendrick analysis based on the MVK (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O) pattern, using the method mentioned in Sect. 2.3.

The oligomers were likely formed according to the mechanism shown in Fig. 6, each one being initiated by an initiator radical iR• formed from the OH-oxidation of MVK (Fig. 10). The OH-oxidation of MVK proceeds via OH-addition (1a) and H-abstraction (1b). For clarity, only OH-addition on the  $\beta$ -carbon of MVK is fully developed in Fig. 10, as it is more likely than  $\alpha$ -addition, due to resonance with the carbonyl group, and steric hindrance. Furthermore, both  $\beta$ - and  $\alpha$ -additions lead to isomeric forms of oligomers with the

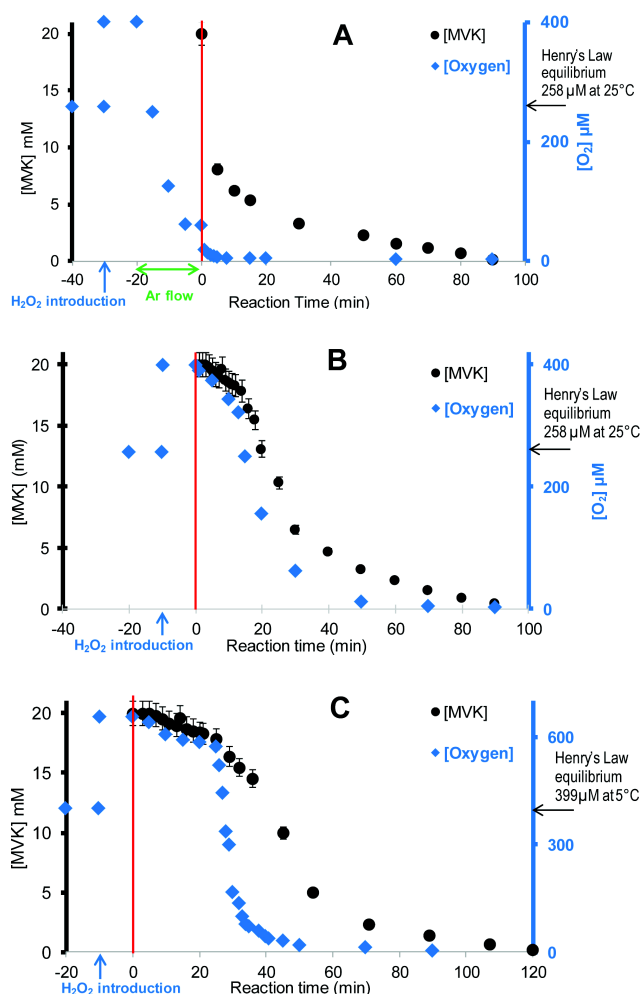


**Fig. 8.** Effect of initial  $\text{O}_2$  concentrations on the oligomer series S174 up to 1200 Da (obtained using UPLC-ESI-MS, for the retention time range 0–5 min, in the positive mode) after (A) 5 min and (B) 50 min of OH-oxidation of MVK (20 mM) in the aqueous phase at 25 °C, under initial low  $\text{O}_2$  conditions (in green:  $[\text{O}_2]_0 = 60 \mu\text{M}$ ), and under initial supersaturated  $\text{O}_2$  conditions (in black:  $[\text{O}_2]_0 = 400 \mu\text{M}$ ).

same masses which could not be discerned by mass spectrometry. In the proposed mechanism, each step leads to the formation of a radical  $\text{iR}^\bullet$ , which undergoes either  $\text{O}_2$  addition or oligomerization with MVK, in good agreement with our experimental observations. A detailed description of the mechanism is shown for pathways 1a and 1b (Fig. 10).

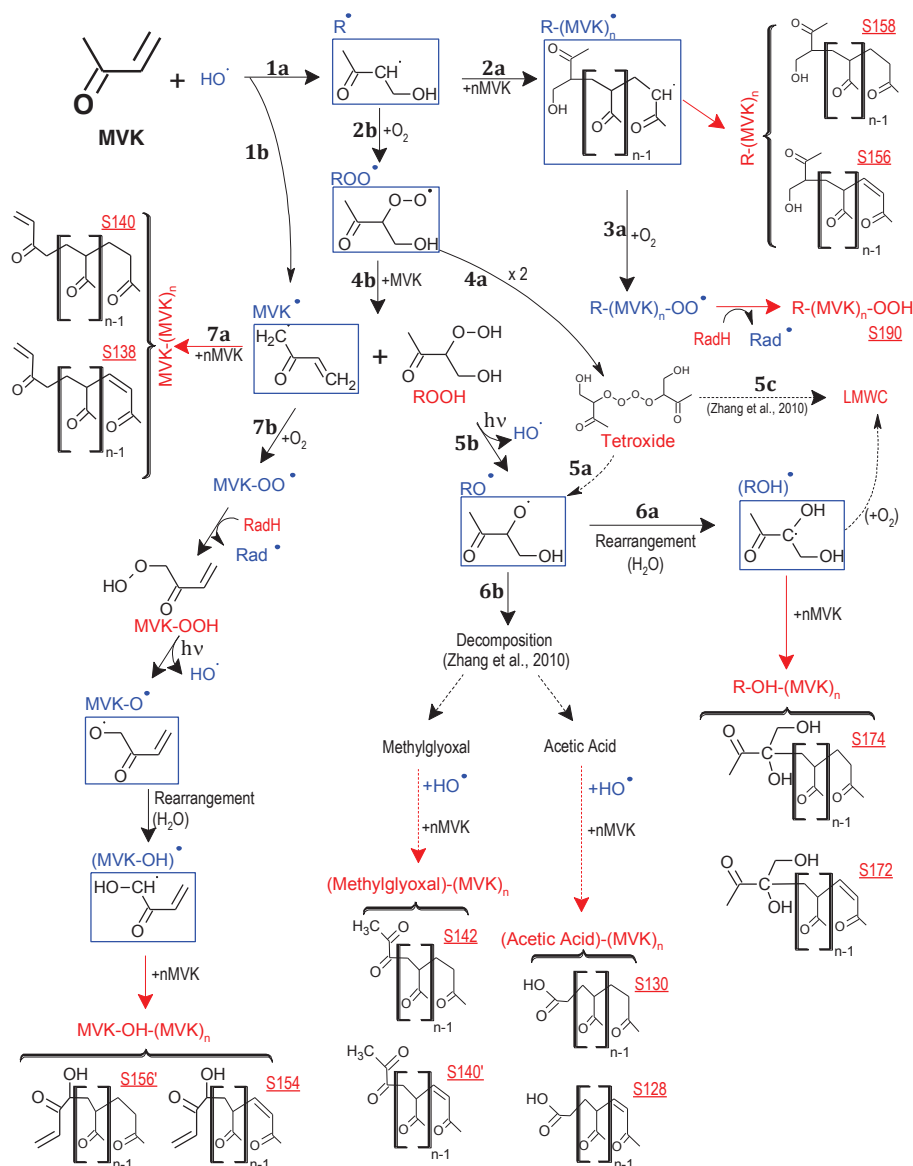
### 3.4.1 Pathway 1a

OH-addition leads to the formation of radical  $\text{R}^\bullet$ , which undergoes either oligomerization with MVK (2a) or  $\text{O}_2$  addition (2b). Pathway 2a leads to the formation of radicals  $\text{R}(\text{MVK})_n^\bullet$  which terminate either directly to form  $\text{R}(\text{MVK})_n$  (i.e., series S156 and S158) via the disproportionation mechanism indicated in Fig. 6 or after  $\text{O}_2$  addition (3a) followed by H-abstraction (on  $\text{HO}_2^\bullet$ , MVK or an oligomer) to form hydroperoxides  $\text{R}(\text{MVK})_n\text{-OOH}$  (series S190) (Decker and Jenkins, 1985). An isomer of the latter oligomer series (S190) may also be produced from the oligomerization of  $\text{ROO}^\bullet$  radicals, which proceeds via the disproportionation mechanism (Fig. 6). However, this pathway (not shown) is of minor importance because the corresponding unsaturated



**Fig. 9.** Time profile of MVK and dissolved  $\text{O}_2$  concentrations under different temperature and initial  $\text{O}_2$  concentrations: (A) experiment D (25 °C, under low initial  $\text{O}_2$  concentration:  $60 \mu\text{M}$ ); (B) experiment A (25 °C, under supersaturated initial  $\text{O}_2$  concentration:  $400 \mu\text{M}$ ); (C) experiment C (5 °C, under supersaturated initial  $\text{O}_2$  concentration:  $400 \mu\text{M}$ ). Time 0 = MVK introduction (red line).

series (S188) showed a very weak signal by both mass spectrometers (below 1/100 of the most intense series shown in Table 2).  $\text{ROO}^\bullet$  radicals can also undergo self reaction (4a) leading to a tetroxide which decomposes to form low-molecular-weight compounds (LMWC) oxygenated molecular compounds (as those observed by Zhang et al., 2010) (5c), and  $\text{RO}^\bullet$  radicals (von Sonntag and Schuchmann, 1997) (5a).  $\text{ROO}^\bullet$  radicals can also react with MVK (or  $\text{HO}_2^\bullet$ ) (4b) to form hydroperoxides  $\text{ROOH}$ . The latter can be photolyzed (5b) to yield  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{RO}^\bullet$  radicals. These alkoxy radicals undergo either rearrangement (6a) or decomposition (6b). The rearrangement of alkoxy radicals in aqueous medium is a well-known process (Schuchmann and von Sonntag, 1984), it produces (via pathway 6a) more stable radicals  $(\text{R-OH})^\bullet$  which undergo either  $\text{O}_2$  reactivity (leading to some



**Fig. 10.** Proposed scheme of the chemical mechanism of OH-oxidation of MVK in the aqueous phase with implementation of radical oligomerization pathways (for clarity, only external OH-addition on MVK is developed). RadH=MVK, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> or molecular reaction products (in red). Radicals (in blue). LMWC: low-molecular-weight compounds.

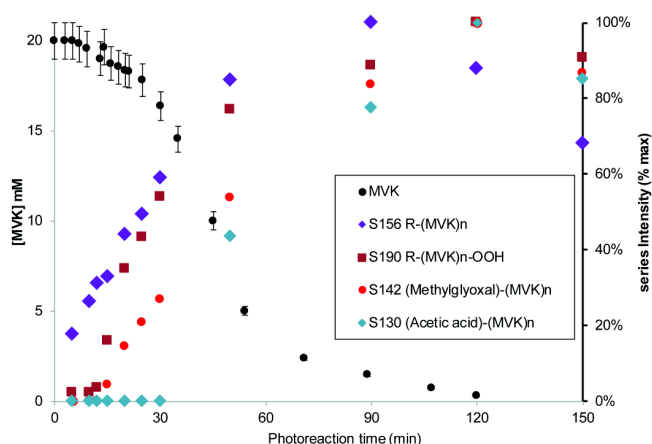
of the oxygenated molecular compounds observed by Zhang et al., 2010) or oligomerization with MVK via the disproportionation mechanism (Fig. 6) and form R-OH-(MVK)<sub>n</sub> (series S172, S174). The decomposition (pathway 6b, detailed in Zhang et al., 2010) produces smaller oxygenated compounds, such as methylglyoxal and acetic acid. The latter products react further with HO<sup>•</sup> radicals (as described by Tan et al., 2012) which undergo either O<sub>2</sub> reactivity or oligomerization with MVK via the disproportionation mechanism (Fig. 6) and form series S140' and S142, and series S128 and S130, respectively.

### 3.4.2 Pathway 1b

H-abstraction leads to an unsaturated radical, MVK<sup>•</sup>, which can also be formed via pathway (4b), as mentioned above. MVK<sup>•</sup> radicals undergo either oligomerization with MVK via the disproportionation mechanism (Fig. 6) and terminate (7a) into (MVK)-(MVK)<sub>n</sub> (series S138 and S140) or O<sub>2</sub> addition (7b) and further react to produce MVK-OH-(MVK)<sub>n</sub> (series S154 and S156').

In this mechanism, the formed low-molecular-weight compounds (LMWC, such as formaldehyde, methylglyoxal, glyoxal, oxalic, formic, pyruvic, malonic and acetic acids, observed by Zhang et al. (2010) during the OH-oxidation of





**Fig. 11.** MVK kinetics and time profile of main oligomers series (obtained using UPLC-ESI-MS, for the retention time range 0–7 min, in both modes) at 5 °C. The series intensity is the sum of the peaks intensity. Each series intensity is expressed as a percentage of its maximum.

MVK under similar conditions) can also further react with  $\text{HO}^\bullet$  and produce other  $\text{iR}^\bullet$  radicals, which can oligomerize. However, the corresponding oligomers were observed here only for acetic acid and methylglyoxal, which were among the major low-molecular-weight products observed by Zhang et al. (2010). A confirmation of these observations was brought by two extra experiments (A' and A'') where 2 mM of methylglyoxal and acetic acid (Sigma Aldrich), respectively, were injected in the vessel at the same time as MVK injection. The results showed a significant increase (by 42 % and 77 %, respectively) of the corresponding oligomer series (S140' and S142 and series S128 and S130, respectively), compared to experiment A. Furthermore, experiment C (performed at 5 °C) allowed us to clearly observe the kinetics of oligomer formation (Fig. 11). The series  $\text{R}-(\text{MVK})_n$  (S156) were directly formed, immediately followed by the series  $\text{R}-(\text{MVK})_n\text{-OOH}$  (S190) (which require  $\text{O}_2$  addition), and the series (Methylglyoxal)- $(\text{MVK})_n$  (S142) and (Acetic acid)- $(\text{MVK})_n$  (S130) were formed later, in very good agreement with the proposed mechanism (in Fig. 10).

The role of molecular  $\text{O}_2$  was evidenced by the intensities of the identified series (Table 2). Comparing experiments A and D (i.e., from supersaturated to low initial  $\text{O}_2$  conditions, respectively), after 50 min of reaction, a systematic increase of the intensities of all series not requiring  $\text{O}_2$  addition were observed, as well as a systematic decrease of those requiring  $\text{O}_2$  addition. This observation is also in very good agreement with the proposed mechanism (Fig. 10) described above, and it shows the prevailing role of oxygen on the processes.

#### 4 Atmospheric implications

The proposed mechanism allowed for explaining the particular role of dissolved  $\text{O}_2$  under our experimental conditions. Each  $\text{iR}^\bullet$  radical underwent competition kinetics between  $\text{O}_2$  addition (Reaction R1) and oligomerization (Reaction R2):

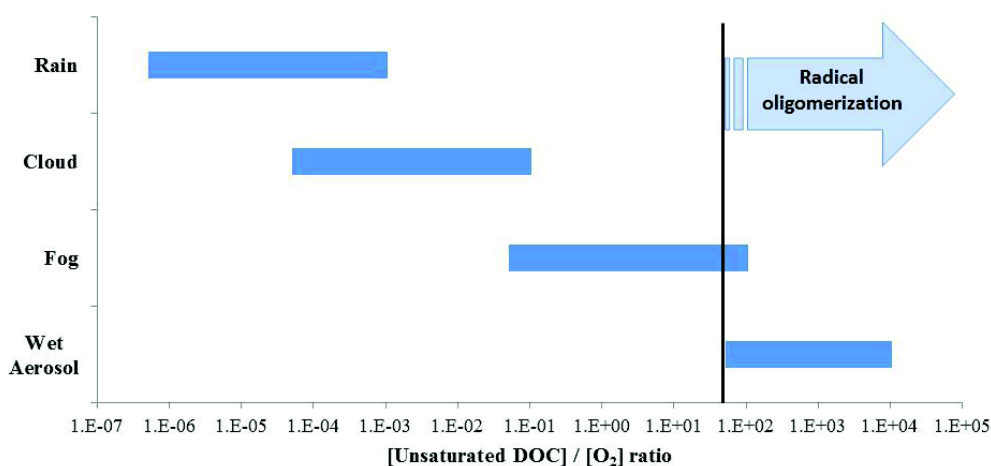


Supersaturated (by a factor of 155 %) initial  $\text{O}_2$  concentrations inhibited radical oligomerization by fast addition on  $\text{iR}^\bullet$  resulting in the formation of LMWC (such as acetic acid and methylglyoxal), which were further OH-oxidized and formed other  $\text{iR}^\bullet$  radicals. The fast  $\text{O}_2$  addition reactions resulted in a fast decrease of  $\text{O}_2$  concentrations in the vessel, faster than  $\text{O}_2$  renewal from the gas phase and from the reactivity of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and even faster than MVK consumption. At initial MVK concentrations higher than 0.2 mM, the decrease of  $\text{O}_2$  concentrations resulted in the dominance of Reaction (R2) after several minutes, and oligomerization started, even when  $\text{O}_2$  concentrations were still higher than Henry's law equilibrium with atmospheric  $\text{O}_2$ . The paradoxical role of  $\text{O}_2$  resides in the fact that while it intensely inhibits oligomerization, it produces more  $\text{iR}^\bullet$  radicals, which contribute to  $\text{O}_2$  consumption, and thus lead to oligomerization. These processes, together with the large ranges of initial concentrations investigated (60–656  $\mu\text{M}$  of dissolved  $\text{O}_2$  and 0.2–20 mM of MVK concentrations) show the fundamental role that  $\text{O}_2$  likely plays in atmospheric waters. In order to scale the relative importance of Reactions (R1) and (R2) from the laboratory to the atmospheric conditions, one has to compare the rates of Reactions (R1) and (R2):

$$v_{\text{R1}} = k_{\text{R1}} \times [\text{iR}^\bullet] \times [\text{O}_2]$$

$$v_{\text{R2}} = k_{\text{R2}} \times [\text{iR}^\bullet] \times [\text{MVK}]$$

The dominance of oligomerization over  $\text{O}_2$  addition is determined by  $\frac{v_{\text{R2}}}{v_{\text{R1}}} = \frac{k_{\text{R2}}}{k_{\text{R1}}} \times \frac{[\text{MVK}]}{[\text{O}_2]}$ . Assuming that the ratio  $\frac{k_{\text{R2}}}{k_{\text{R1}}}$  does not vary from the laboratory conditions to the atmospheric ones, one can simply predict the oligomerization to occur from the  $[\text{MVK}]/[\text{O}_2]$  ratio. In our experiments, the detailed study of the time profiles of  $\text{O}_2$  and MVK together with the kinetics of oligomer formation allowed us to determine that radical oligomerization dominates over  $\text{O}_2$  addition for  $[\text{MVK}]/[\text{O}_2]$  ratios (in  $\text{M M}^{-1}$ ) equal or higher than 32 (at 5 °C) and 54 (at 25 °C). In atmospheric waters, assuming that dissolved  $\text{O}_2$  concentrations are saturated (i.e., at Henry's law equilibrium) everywhere from 0 to 5 km in altitude, and from –20 to +25 °C, gives a range of 190–391  $\mu\text{M}$  for  $[\text{O}_2]$ . Furthermore, taking the concentrations of unsaturated organic compounds ( $[\text{UNS}]$ ) in atmospheric waters as stated in the introduction, one obtains  $[\text{UNS}]/[\text{O}_2]$  ratios as indicated in Fig. 12 (Ervens et al., 2012). In this figure, radical oligomerization occurs when  $[\text{UNS}]/[\text{O}_2]$  ratios



**Fig. 12.** Estimated ranges of the ratios of unsaturated dissolved organic carbon concentration to oxygen concentration (in MM<sup>-1</sup>) in atmospheric waters. The straight lines delimit the values for which radical oligomerization dominates over O<sub>2</sub> addition, as determined by the present work (see text).

**Table 3.** Comparison of MVK atmospheric lifetimes between its gas phase reactivity only and its multiphase reactivity, taking into account its air/water partitioning at Henry's law equilibrium, its gas and aqueous phase reactivity: oligomerization is considered only in fogs and aerosol media, with  $k_{\text{oligo}}$  values derived from our experimental results.

	Gas	Multiphase in cloud		Multiphase in fog		Multiphase in aerosol
OH <sub>gas</sub> concentration (molec cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>		10 <sup>6</sup>		10 <sup>6</sup>
OH <sub>aq</sub> concentration (M)	–	10 <sup>-13</sup>		10 <sup>-12</sup>		10 <sup>-11</sup>
O <sub>3</sub> concentration (ppbV)	50	50		50		50
Radical oligomerization reactions	No	No		Yes <sup>a</sup>		Yes <sup>a</sup>
Henry's law constant (M atm <sup>-1</sup> )	–	41 <sup>b</sup>		41 <sup>b</sup>		7100 <sup>c</sup>
LWC (g m <sup>-3</sup> )	–	5	1	0.4	0.1	2.5 × 10 <sup>-5</sup>
Atmospheric lifetimes (h) at 298 K	12	10.4	11.6	10.4	11.5	11.8
% impact of aqueous phase reactivity	–	–13 %	–3 %	–13 %	–4 %	–2 %

<sup>a</sup>  $k_{\text{oligo}} = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Iraci et al. (1999); <sup>c</sup> Nozière et al. (2006).

are equal or higher than 32 or 54. It is thus concluded that radical oligomerization will always occur in wet aerosols, and in sometimes in fogs: in the most polluted fogs, where [UNS] > 6 mM. This result, added to the fact that the lifetime of wet aerosols in the atmosphere are several days, shows the extreme relevance of radical oligomerization of unsaturated organic compounds in the atmosphere.

Another point of view for atmospheric implications is the fate of MVK. In general, aqueous phase OH-oxidation is known to drastically reduce WSOCs atmospheric lifetimes, compared to their gas phase reactivity (Monod et al., 2005). As it was shown in the present study, once in the aqueous phase, MVK can undergo OH-oxidation. In fogs and wet aerosols, it can additionally undergo oligomerization with a first order kinetic rate constant of  $k_{\text{oligo}} = 7.6 (\pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , (which is not temperature dependent between 5 and 25 °C) as derived in the present work from the MVK decay during oligomerization, under all conditions (Figs. 5 and 9). Although MVK is weakly water soluble, its (aerosol)

aqueous phase reactivity may impact its overall atmospheric lifetime. In Table 3, MVK atmospheric lifetimes are compared between its gas phase reactivity only (taking into account both OH-oxidation and ozonolysis) and its multiphase reactivity. The latter takes into account MVK air/water partitioning at Henry's law equilibrium, and its aqueous phase reactivity: oligomerization is considered only in fogs and aerosol media. Table 3 shows that aqueous phase reactivity impacts the overall atmospheric lifetime of MVK by 2 to 13 %. Compared to these numbers, the rate of heterogeneous ozonolysis of MVK on SiO<sub>2</sub> or  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles under various relative humidity ( $\gamma = 10^{-10}$  to  $10^{-9}$ , Shen et al., 2013) calculated for a number of 100 nm particles of 5000 particles cm<sup>-3</sup>, would deplete its atmospheric lifetime by less than 0.00006 %. Thus, aqueous phase photooxidation seems more efficient, but this needs to be confirmed by more studies of both bulk and heterogeneous reactivity of olefin compounds.

The results obtained in Fig. 12 and Table 3 show the atmospheric relevance of (aerosol) aqueous phase reactivity of unsaturated water soluble organic compounds (even for low soluble ones like MVK), and their ability to activate radical oligomerization chemistry, which is extremely fast and is able to form macromolecules as high as 1800 Da in polluted fogs and wet aerosols. For an unsaturated compound 10 times more soluble than MVK, it is anticipated that its overall atmospheric lifetime would be depleted by 13 to 79 %, thus showing the need for further studies of oligomer formation from other relevant unsaturated compounds. In particular, the influence of other unsaturated compounds such as methacrolein on the chemistry detailed here is currently under study (G. Salque et al., personal communication, 2013). Furthermore, relevant mixtures of unsaturated compounds should be studied to investigate cross-polymerization reactions that are likely in the atmosphere. Finally, further studies are also needed to investigate the oligomer yields, their oxidizing states, and their aging (F. Siekmann et al., personal communication, 2013).

**Supplementary material related to this article is available online at:** <http://www.atmos-chem-phys.net/13/6473/2013/acp-13-6473-2013-supplement.pdf>.

**Acknowledgements.** We thank the National Research Agency ANR (project Cumulus), AXA insurances and CNRS-INSU for funding this research. We also thank Barbara Ervens (CIRES, University of Colorado, Boulder and Chemical Sciences Division, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, CO, USA) and Gaëlle Gosset (Aix Marseille Université, CNRS, ICR UMR7273, 13397, Marseille, France) for valuable scientific discussions on this topic.

Edited by: M. Ammann

## References

- Alarifi, A. and Aouak, T.: Homopolymerization of benzylmethacrylate and methylvinylketone using  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -methylaluminoxane catalyst system, *Arabian Journal of Chemistry* 2, 87–93, 2009.
- Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4085–4095, doi:10.5194/acp-10-4085-2010, 2010.
- Bateman, A. P., Walser, M. L., Desyaterik, Y., Laskin, J., Laskin, A., and Nizkorodov, S. A.: The Effect of Solvent on the Analysis of Secondary Organic Aerosol Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7341–7346, doi:10.1021/es801226w, 2008.
- Benson, B. B. and Krause, D.: The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere, *American Society of Limnology and Oceanography Inc.*, Department of Physics, Amherst College, Amherst, Massachusetts, USA, 1984.
- Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987–5005, doi:10.5194/acp-9-4987-2009, 2009.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, 38, 4093–4098, 2004.
- Claeys, M., Kourtchev, I., Pashynska, V., Vas, G., Vermeylen, R., Wang, W., Cafmeyer, J., Chi, X., Artaxo, P., Andreae, M. O., and Maenhaut, W.: Polar organic marker compounds in atmospheric aerosols during the LBA-SMOCC 2002 biomass burning experiment in Rondônia, Brazil: sources and source processes, time series, diel variations and size distributions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9319–9331, doi:10.5194/acp-10-9319-2010, 2010.
- Danger, G., Orthaus-Daunay, F. R., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., Flandinet, L., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Thissen, R., and Chiavassa, T.: Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, accepted, 2013.
- Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., McFiggans, G. B., Coe, H., and Bower, K. N.: The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia, *Atmos. Environ.*, 39, 211–222, 2005.
- Decker, C. and Jenkins, A. D.: Kinetic approach of  $\text{O}_2$  inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations, *Macromolecules*, 18, 1241, doi:10.1021/ma00148a034, 1985.
- El Haddad, I., Yao, L., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107–5117, doi:10.5194/acp-9-5107-2009, 2009.
- Ervens, B. and Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8219–8244, doi:10.5194/acp-10-8219-2010, 2010.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069–11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Ervens, B., Wang, Y., Eagar, J., Leaitch, W. R., Macdonald, A. M., Valsaraj, K. T., and Herckes, P.: Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water: the role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 33083–33125, doi:10.5194/acpd-12-33083-2012, 2012.
- Fu, P., Kawamura, K., Usukura, K., and Miura, K.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise, *Mar. Chem.*, 148, 22–32, 2013.
- Gibian, M. J. and Corley, R. C.: Organic radical-radical reactions. Disproportionation vs. combination, *Chem. Rev.*, 73, 441–464, doi:10.1021/cr60285a002, 1973.

- Guzmán, M. I., Colussi, A. J., and Hoffmann, M. R.: Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, *J. Phys. Chem. A*, 110, 3619–3626, doi:10.1021/jp056097z, 2006.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.
- Herckes, P., Hannigan, M. P., Trenary, L., Lee, T., and Collett Jr., J. L.: Organic compounds in radiation fogs in Davis (California), *Atmos. Res.*, 64, 99–108, 2002.
- Herckes, P., Leenheer J. A., and Collett Jr., J. L.: Comprehensive Characterization of Atmospheric Organic Matter in Fresno, California Fog Water, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 393–399, 2007.
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P., and Tilgner, A.: Tropospheric aqueous phase free radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools, *Chem. Phys. Chem.*, 11, 3796–3822, 2010.
- Hobby, K.: Micromass MS Technologies, Floats Road, Manchester, M23 9LZ, UK, A novel method of isotope prediction applied to elemental composition analysis, Waters Corporation, 2005.
- Huang, D., Zhang, X., Chen, Z. M., Zhao, Y., and Shen, X. L.: The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7399–7415, doi:10.5194/acp-11-7399-2011, 2011.
- Hughey, C. A., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., and Marshall, A. G.: Kendrick Mass Defect Spectrum: A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra, *Anal. Chem.*, 73, 4676–4681, 2001.
- Iraci, L. T., Baker, B. M., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J.: Measurements of the Henry's law coefficients of 2-methyl-3-buten-2-ol, methacrolein, and methyl vinyl ketone, *J. Atmos. Chem.*, 33, 321–330, 1999.
- Kawamura, K. and Ikushima, K.: Seasonal Changes in the Distribution of Dicarboxylic Acids in the Urban Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227–2235, 1993.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L. A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709–1722, 1996.
- Li, Y. and Schellhorn, H. E.: Rapid kinetic microassay for catalase activity, *Journal of Biomolecular Techniques*, 18, 185–187, 2007.
- Liao, H. and Seinfeld, J. H.: Global impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D18208, doi:10.1029/2005JD005907, 2005.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10521–10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010, 2010.
- Liu, Y.: Etudes des impacts de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation et le vieillissement des Aérosols Organiques Secondaires sous conditions simulées, Ph.D. thesis, Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Aix-Marseille University, France, 2011.
- Liu, Y., Siekmann, F., Renard, P., El Zein, A., Salque, G., El Hadad, I., Temime-Roussel, B., Voisin, D., Thissen, R., and Monod, A.: Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone, *Atmos. Environ.*, 49, 123–129, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.012, 2012.
- Makarov, A., Denisov, E., Lange, O., and Horning, S.: Dynamic Range of Mass Accuracy in LTQ Orbitrap Hybrid Mass Spectrometer, *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, 17, 977–982, doi:10.1016/j.jasms.2006.03.006, 2006.
- Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications, *Atmos. Environ.*, 39, 7667–7688, 2005.
- Nozière, B., Voisin, D., Longfellow, C. A., Friedli, H., Henry, B. E., and Hanson, D. R.: The Uptake of Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and 2-Methyl-3-butene-2-ol onto Sulfuric Acid Solutions, *J. Phys. Chem. A*, 110, 2387–2395, 2006.
- Odian, G.: Principles of polymerization, published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 200–205, 2004.
- Orthous-Daunay, F. R.: Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées, Ph.D. thesis, Institut de Planetologie et d'Astrophysique, Université Joseph Fourier in Grenoble, France, 2011.
- Ortiz-Montalvo, D. L., Lim, Y. B., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Volatility and Yield of Glycolaldehyde SOA Formed through Aqueous Photochemistry and Droplet Evaporation, *Aerosol Sci. Tech.*, 46, 1002–1014, 2012.
- Pearce, E. M., Wright, C. E., and Bordoloi, B. K.: Laboratory Experiments in Polymer Synthesis and Characterization, Educational Modules for Materials Science and Engineering Project, Elsevier, USA, 1–22, 1982.
- Schuchmann, H.-P. and von Sonntag, C.: Methylperoxyl radicals: a study of the  $\gamma$ -radiolysis of methane in oxygenated aqueous solutions, *Z. Naturforsch. B*, 39, 217–221, 1984.
- Sempéré, R. and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28, 449–459, 1994.
- Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z., and Huang, D.: Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 68, 297–314, 2013.
- Tan, Y., Carlton, A. G., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, 44, 5218–5226, 2010.
- Tan, Y., Lim, Y. B., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 801–813, doi:10.5194/acp-12-801-2012, 2012.
- van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Müller, K., Kramberger, H., Svrčina, B., Bächmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett Jr., J. L., and Herrmann, H.: Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): organic compounds, *Atmos. Environ.*, 39, 4305–4320, 2005.

- Volkamer, R., SanMartini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J., and Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi:10.1029/2007GL030752, 2007.
- Volkamer, R., Ziemann, P. J., and Molina, M. J.: Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene ( $C_2H_2$ ): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907–1928, doi:10.5194/acp-9-1907-2009, 2009.
- von Sonntag, C. and Schuchmann, H.-P.: Peroxyl radicals in aqueous solution, in: *Peroxyl Radicals*, edited by: Alfassi, Z. B., Wiley, Chichester, 173–234, 1997.
- Yadav, L. D. S.: *Organic Spectroscopy*, Kluwer Academic, Secaucus, NJ, USA, 7–51, 2012.
- Yao Liu, El Haddad, I., Scarfoglierio, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5093–5105, doi:10.5194/acp-9-5093-2009, 2009.
- Zhang, X., Chen, Z. M., and Zhao, Y.: Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9551–9561, doi:10.5194/acp-10-9551-2010, 2010.
- Ziaee, F., Bouhendi, H., and Ziaie, F.: NMR Study of Polyacrylamide Tacticity Synthesized by Precipitated Polymerization Method, *I. Poly. J.*, 18, 947–956, 2009.



**Annexe B**

**Résultats Toit CERMO**



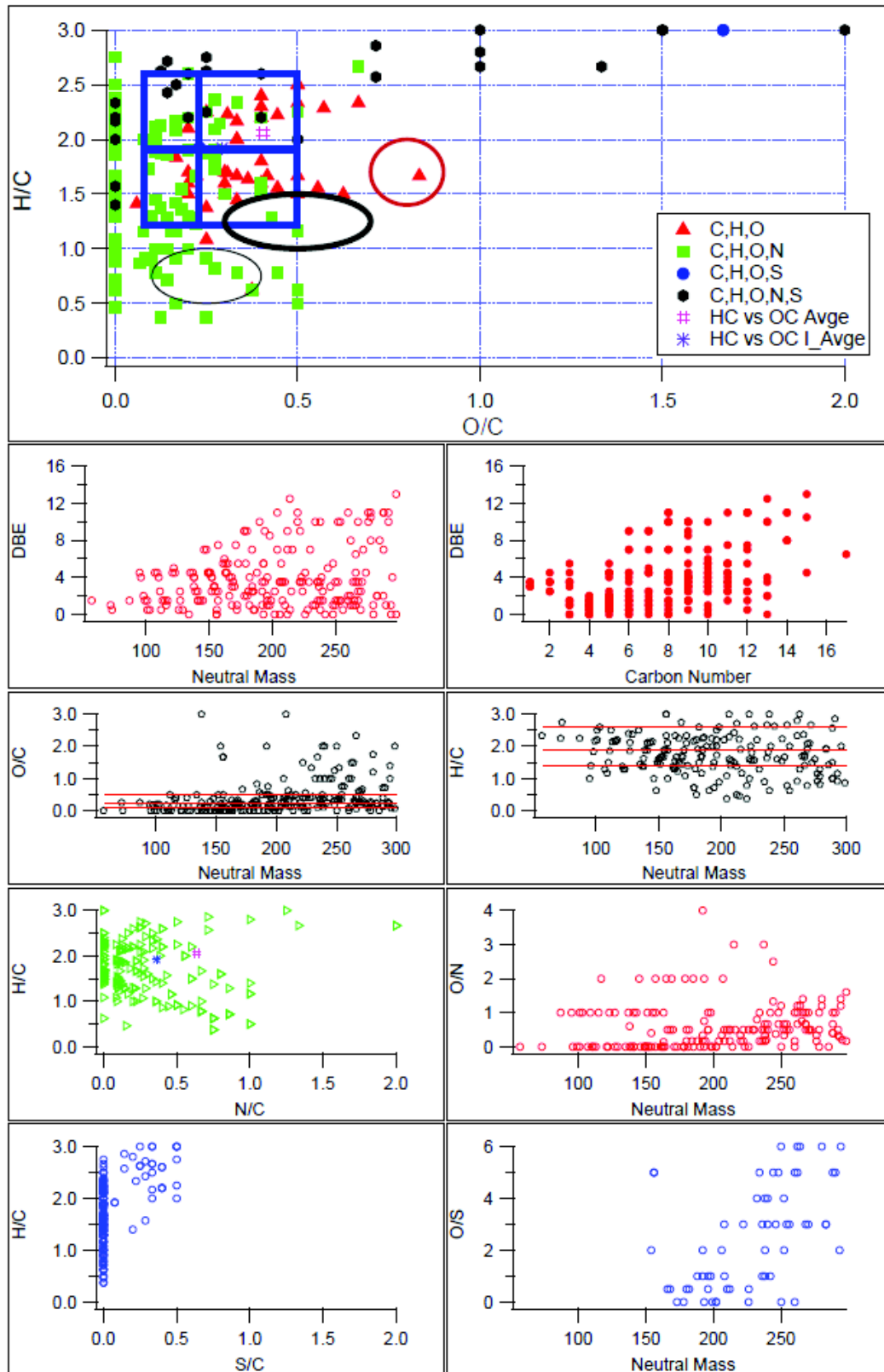


FIGURE B.1: CERMO-été PM2.5 ESI+



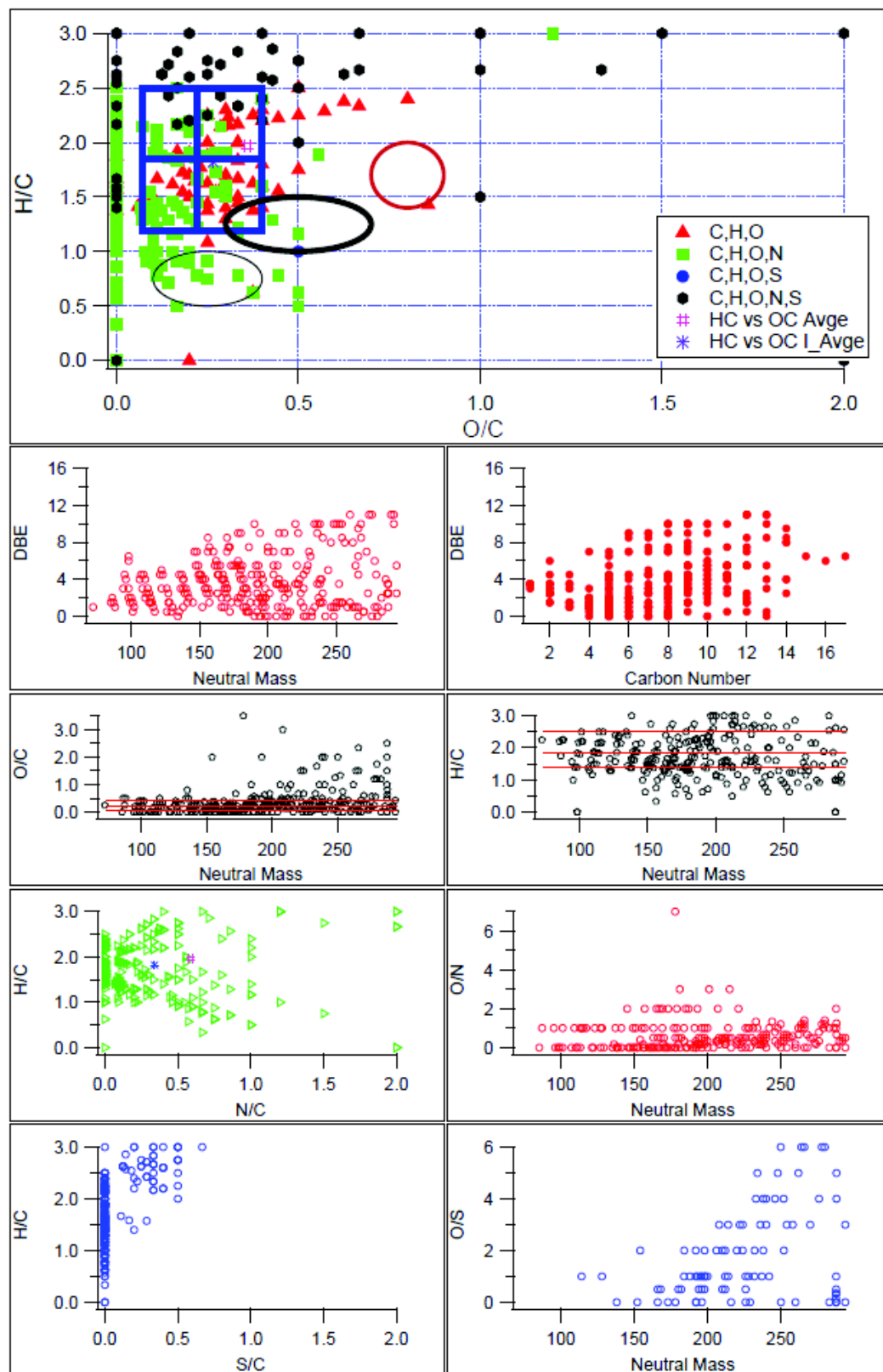


FIGURE B.2: CERMO-été UF ESI+

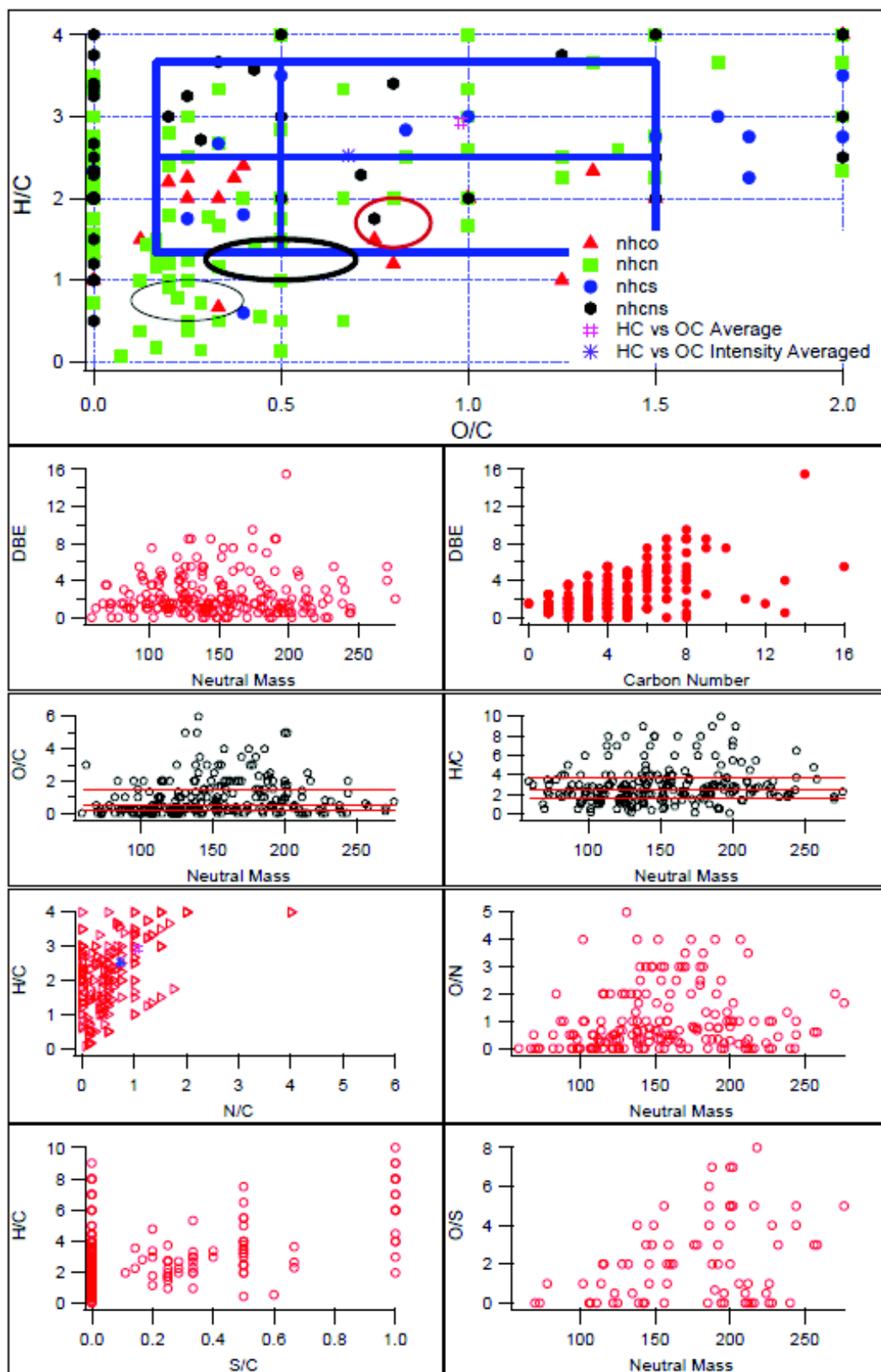


FIGURE B.3: Hiver PM<sub>2.5</sub> caractérisation ESI(+) FTMS-Orbitrap

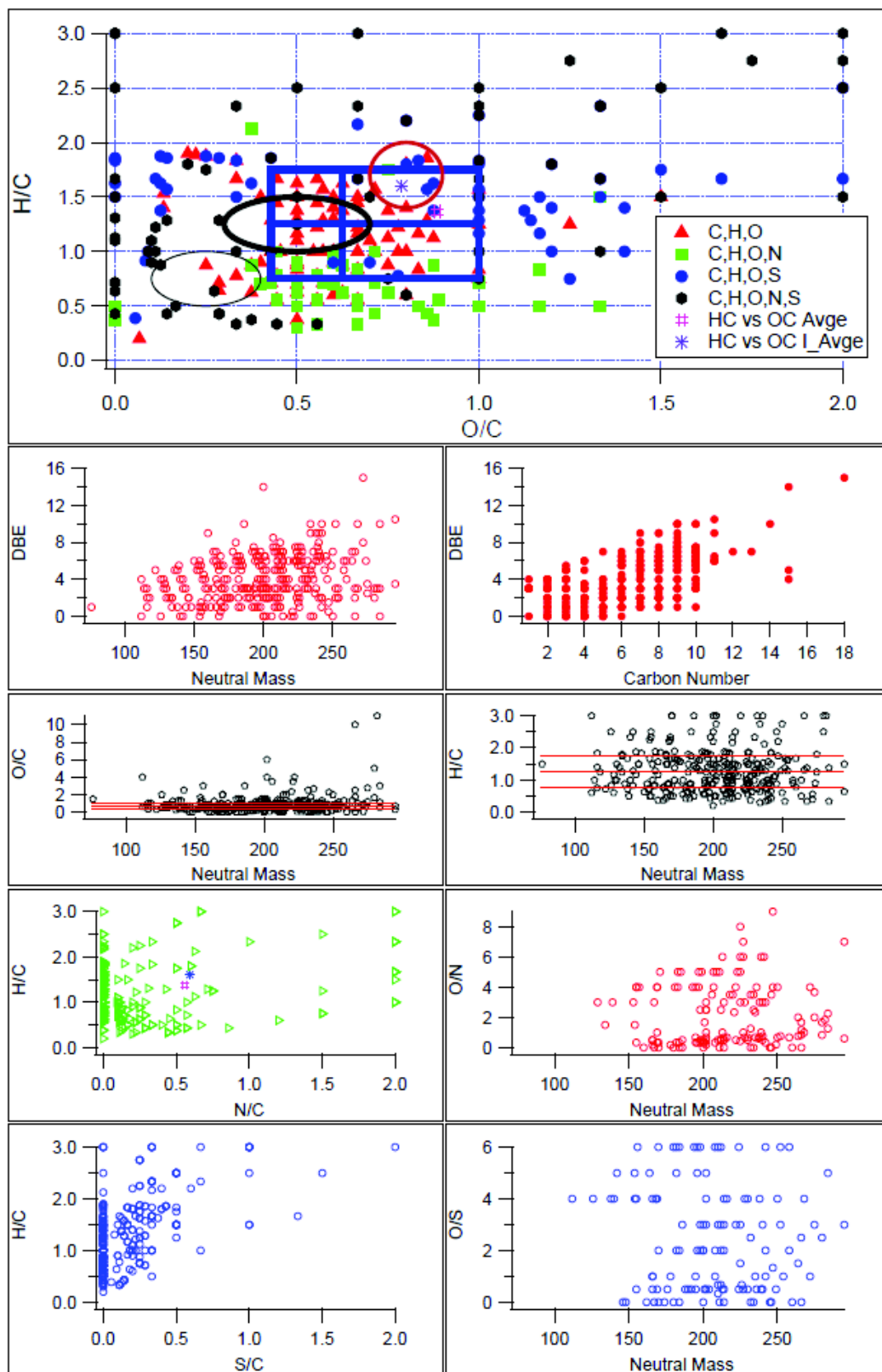


FIGURE B.4: CERMO-Hiver PM2.5 ESI-

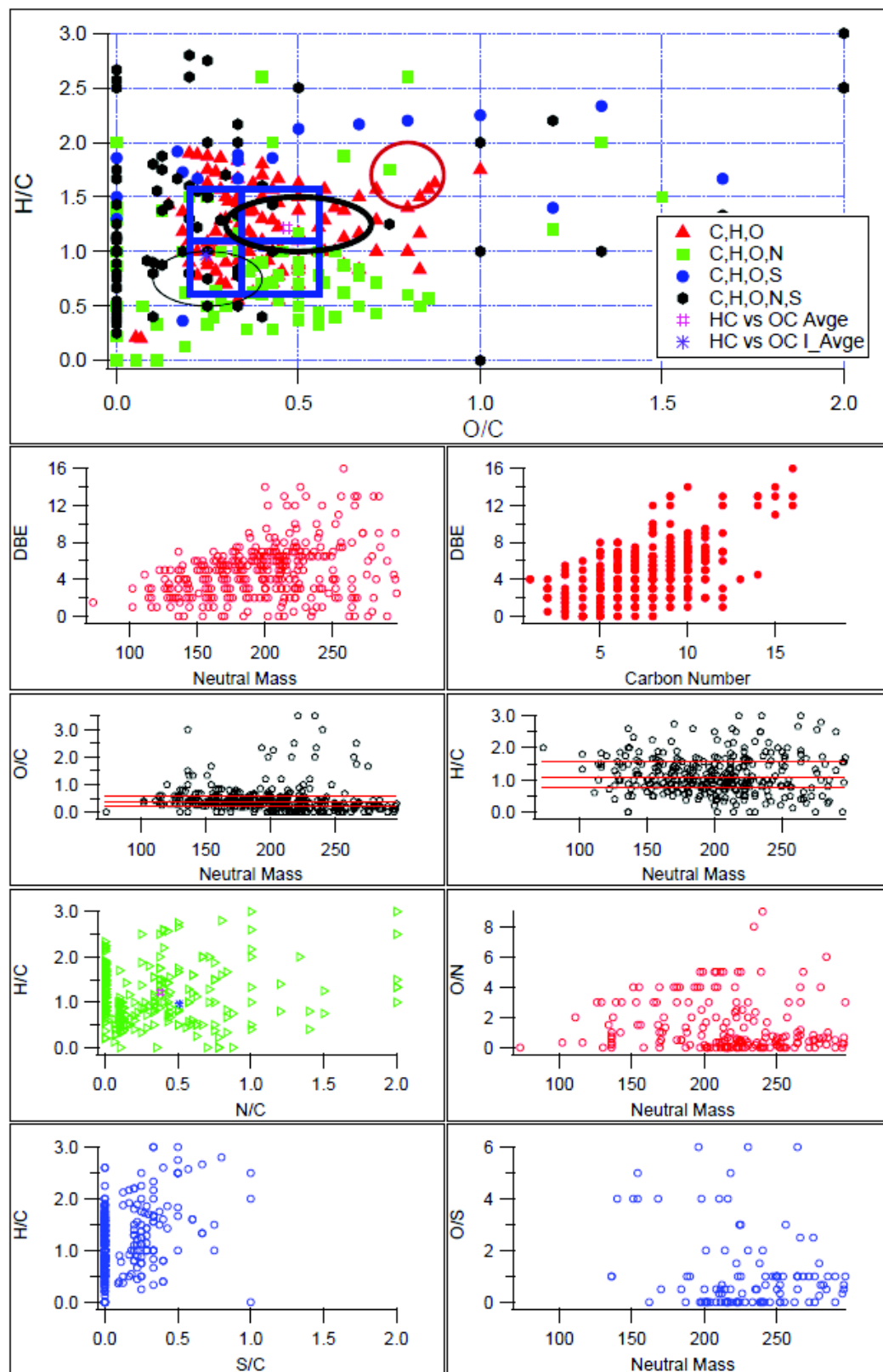


FIGURE B.5: CERMO-hiver UF ESI-

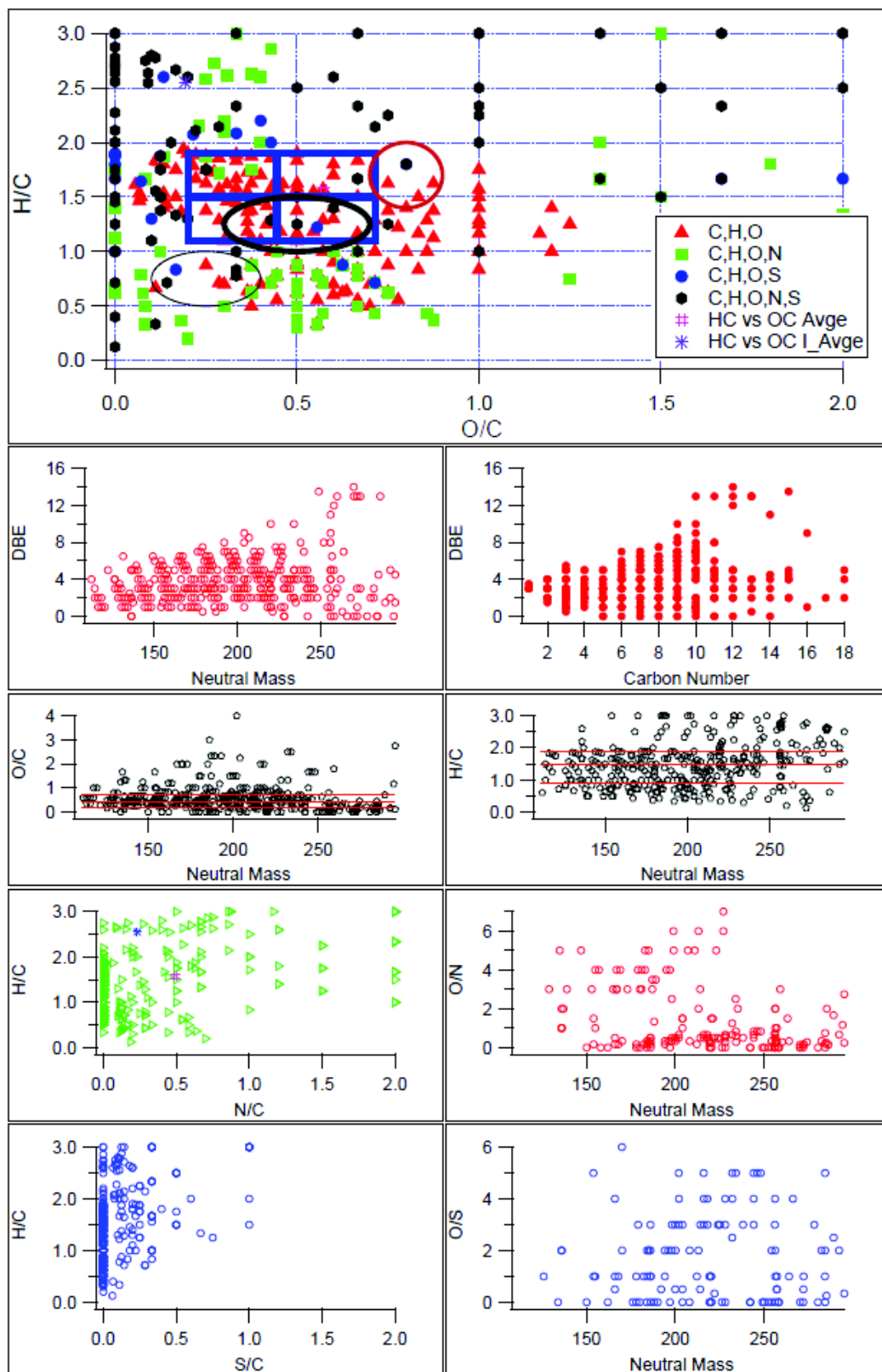


FIGURE B.6: Mocopo PM10 ESI-

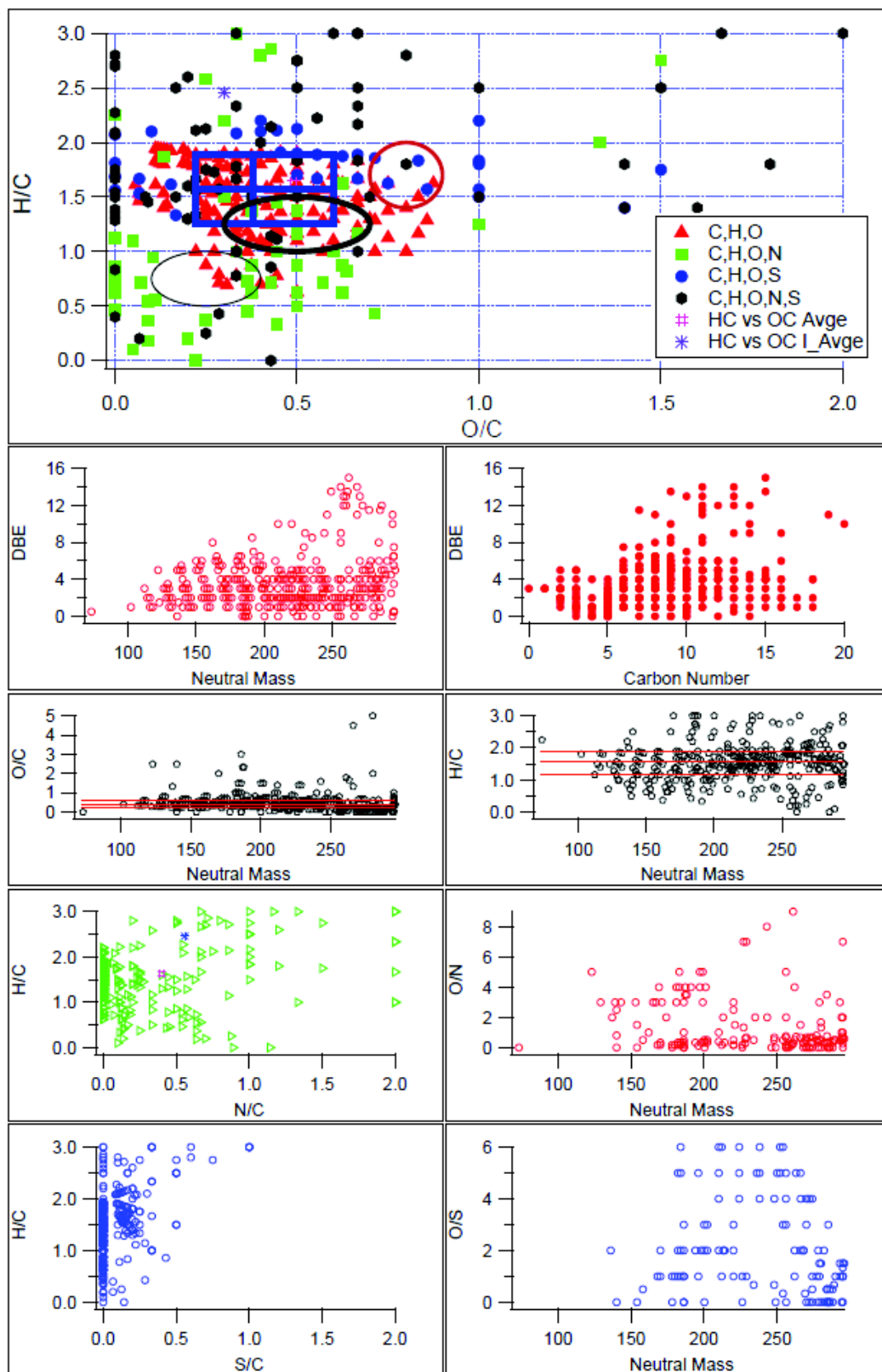


FIGURE B.7: Mocopo PMUF ESI-

# Bibliographie

- [Aiken 08] A.C. Aiken, P.F. DeCarlo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, J.A. Huffman, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, C. Mohr, J.R. Kimmel, D. Sueper *et al.* *O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry*. *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 12, page 4478–4485, 2008.
- [Altieri 07] K. E. Altieri, S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein & A. G. Marshall. *Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry*. *Atmospheric Environment*, 2007.
- [Altieri 08] K. E. Altieri, S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein & A. G. Marshall. *Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry*. *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 7, page 1476–1490, 2008. [www](#)
- [Altieri 09] K. E. Altieri, B. J. Turpin & S. P. Seitzinger. *Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*. *Atmos. Chem. Phys*, vol. 9, no. 7, page 2533–2542, 2009.
- [Andreae 06] M. O. Andreae & A. Gelencsér. *Black carbon or brown carbon ? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols*. *Atmosphe-*



- ric Chemistry and Physics, vol. 6, no. 10, page 3131–3148, 2006. [www](#)
- [Atkinson 03] Roger Atkinson & Janet Arey. *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*. Chemical Reviews, vol. 103, no. 12, page 4605–4638, 2003. [www](#)
- [Aumont 12] B. Aumont, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, M. Camredon, J. Lee-Taylor & S. Madronich. *Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 12, no. 16, page 7577–7589, 2012. [www](#)
- [Baduel 09] C. Baduel, D. Voisin, J. L. Jaffrezo et al. *Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 9, no. 16, page 5949–5962, 2009. [www](#)
- [Baduel 10] Christine Baduel. *Fraction organique de l'aérosol : Quantification et caractérisation de la fraction HUMic LIke*. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00467070/>, January 2010. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00467070/>
- [Baduel 11] Christine Baduel, Maria E. Monge, Didier Voisin, Jean-Luc Jaffrezo, Christian George, Imad El Haddad, Nicolas Marchand & Barbara D'Anna. *Oxidation of Atmospheric Humic Like Substances by Ozone : A Kinetic and Structural Analysis Approach*. Environ. Sci. Technol., vol. 45, no. 12, pages 5238–5244, 2011. [www](#)
- [Baek 91] S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester & R. Perry. *A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, fate and behavior*. Water, air, and soil pollution, vol. 60, no. 3-4, page 279–300, 1991. [www](#)
- [Baigorri 09] Roberto Baigorri, Marta Fuentes, Gustavo Gonza?lez-Gaitano, Jose? M. Garci?a-Mina, Gonzalo Almendros & Francisco J. Gonza?lez-Vila. *Complementary Multianalytical Approach To Study the Distinctive Structural Features of the Main Humic Fractions in Solution : Gray Humic Acid, Brown Humic Acid, and*



- Fulvic Acid*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 57, no. 8, pages 3266–3272, April 2009. [www](#)
- [Barsanti 04] Kelley C. Barsanti & James F. Pankow. *Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions*“Part 1 : aldehydes and ketones. Atmospheric Environment, vol. 38, no. 26, pages 4371–4382, August 2004. [www](#)
- [Barsanti 05] Kelley C. Barsanti & James F. Pankow. *Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions*“2. Dialdehydes, methylglyoxal, and diketones. Atmospheric Environment, vol. 39, no. 35, pages 6597–6607, November 2005. [www](#)
- [Barsanti 06] Kelley C. Barsanti & James F. Pankow. *Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions*“Part 3 : Carboxylic and dicarboxylic acids. Atmospheric Environment, vol. 40, no. 34, pages 6676–6686, November 2006. [www](#)
- [Bateman 08] Adam P. Bateman, Maggie L. Walser, Yury Desyaterik, Julia Laskin, Alexander Laskin & Sergey A. Nizkorodov. *The Effect of Solvent on the Analysis of Secondary Organic Aerosol Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Environmental Science & Technology, vol. 42, no. 19, pages 7341–7346, October 2008. [www](#)
- [Bateman 10] Adam P. Bateman, Sergey A. Nizkorodov, Julia Laskin & Alexander Laskin. *High-Resolution Electrospray Ionization Mass Spectrometry Analysis of Water-Soluble Organic Aerosols Collected with a Particle into Liquid Sampler*†. Analytical Chemistry, vol. 82, no. 19, pages 8010–8016, October 2010. [www](#)
- [Baumgardner 12] D. Baumgardner, O. Popovicheva, J. Allan, V. Bernardoni, J. Cao, F. Cavalli, J. Cozic, E. Diapouli, K. Eleftheriadis, P. J. Genberg, C. Gonzalez, M. Gysel, A. John, T. W. Kirchstetter, T. A. J. Kuhlbusch, M. Laborde, D. Lack, T. Müller, R. Niessner, A. Petzold, A. Piazzalunga, J. P. Putaud, J. Schwarz, P. Sheridan, R. Subramanian, E. Swietlicki, G. Valli, R. Vecchi & M. Viana.

- Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons : a workshop summary with recommendations*. Atmospheric Measurement Techniques, vol. 5, no. 8, pages 1869–1887, August 2012. [www](#)
- [Biesenthal 97] Thomas A. Biesenthal & Paul B. Shepson. *Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere*. Geophysical Research Letters, vol. 24, no. 11, pages PP. 1375–1378, 1997. [www](#)
- [Bozlaker 13] Ayse Bozlaker, Joseph Prospero, Matthew P. Fraser & Shankar Chellam. *Quantifying the Contribution of Long-Range Saharan Dust Transport on Particulate Matter Concentrations in Houston, Texas, using Detailed Elemental Analysis*. Environmental science & technology, 2013. [www](#)
- [Brown 00] Teresa L. Brown & James A. Rice. *Effect of Experimental Parameters on the ESI FT-ICR Mass Spectrum of Fulvic Acid*. Analytical Chemistry, vol. 72, no. 2, pages 384–390, January 2000. [www](#)
- [Burling 10] I. R. Burling, Robert J. Yokelson, David WT Griffith, Timothy J. Johnson, Patrick Veres, J. M. Roberts, Carsten Warneke, S. P. Urbanski, James Reardon & D. R. Weise. *Laboratory measurements of trace gas emissions from biomass burning of fuel types from the southeastern and southwestern United States*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 10, no. 22, page 11115–11130, 2010. [www](#)
- [Camredon 10] M. Camredon, J. F. Hamilton, M. S. Alam, K. P. Wyche, T. Carr, I. R. White, P. S. Monks, A. R. Rickard & W. J. Bloss. *Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis*. Atmos. Chem. Phys., vol. 10, no. 6, pages 2893–2917, March 2010. [www](#)
- [Canagaratna 07] M.r. Canagaratna, J.t. Jayne, J.l. Jimenez, J.d. Allan, M.r. Alfarra, Q. Zhang, T.b. Onasch, F. Drewnick, H. Coe, A. Middlebrook, A. Delia, L.r. Williams, A.m. Trimborn, M.j. Northway,

- P.f. DeCarlo, C.e. Kolb, P. Davidovits & D.r. Worsnop. *Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer*. Mass Spectrometry Reviews, vol. 26, no. 2, page 185–222, 2007. [www](#)
- [Carlton 06] A. G Carlton, B. J Turpin, H. J Lim, K. E Altieri & S. Seitzinger. *Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA) : Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds*. Geophys. Res. Lett, vol. 33, no. 6, 2006.
- [Carlton 09] A. G. Carlton, C. Wiedinmyer & J. H. Kroll. *A review of Secondary Organic Aerosol(SOA) formation from isoprene*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 9, no. 14, page 4987–5005, 2009.
- [Carrasco 09] N. Carrasco, I. Schmitz-Afonso, J-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thisen, Odile Dutuit, A. Bagag, O. Lapre?vote, A. Buch, A. Giuliani, Gilles Adande?, F. Ouni, E. Hadamcik, C. Szopa & G. Cernogora. *Chemical Characterization of Titan’s Tholins : Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 113, no. 42, pages 11195–11203, October 2009. [www](#)
- [Chang-Graham 11] Alexandra L. Chang-Graham, Luisa T. M. Profeta, Timothy J. Johnson, Robert J. Yokelson, Alexander Laskin & Julia Laskin. *Case Study of Water-Soluble Metal Containing Organic Constituents of Biomass Burning Aerosol*. Environmental Science & Technology, vol. 45, no. 4, pages 1257–1263, February 2011. [www](#)
- [Chen 08] Z. M. Chen, H. L. Wang, L. H. Zhu, C. X. Wang, C. Y. Jie & W. Hua. *Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone : a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 8, no. 8, page 2255–2265, 2008. [www](#)
- [Crippa 13] M. Crippa, I. El Haddad, J. G. Slowik, P. F. DeCarlo, C. Mohr, M. F. Heringa, R. Chirico, N. Marchand, J. Sciare & U. Baltensperger. *Identification of marine and continental aerosol sources*

- in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 2013. [www](#)
- [Dall'Osto 13] M. Dall'Osto, J. Ovadnevaite, D. Ceburnis, D. Martin, R. M. Healy, I. P. O'Connor, I. Kourtchev, J. R. Sodeau, J. C. Wenger & C. O'Dowd. *Characterization of urban aerosol in Cork city (Ireland) using aerosol mass spectrometry*. Atmos. Chem. Phys., vol. 13, no. 9, pages 4997–5015, May 2013. [www](#)
- [De Gouw 05] J. A. De Gouw, A. M. Middlebrook, C. Warneke, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna & A. A. P. Pszenny. *Budget of organic carbon in a polluted atmosphere : Results from the New England Air Quality Study in 2002*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012), vol. 110, no. D16, 2005. [www](#)
- [Decesari 02] S. Decesari, M.C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A.R. Chughtai & D.M. Smith. *Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot*. Atmospheric Environment, vol. 36, no. 11, pages 1827–1832, April 2002. [www](#)
- [Delfino 05] Ralph J. Delfino, Constantinos Sioutas & Shaista Malik. *Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health*. Environmental Health Perspectives, vol. 113, no. 8, pages 934–946, August 2005. PMID : 16079061 PMCID : PMC1280331. [www](#)
- [Delgado 13] Marco Delgado, Myriam Desroches & François Ganachaud. *Ionic oligomerization of acrolein in water*. RSC Advances, vol. 3, no. 45, pages 23057–23065, October 2013. [www](#)
- [Donahue 06] N. M. Donahue, A. L. Robinson, C. O. Stanier & S. N. Pandis. *Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics*. Environ. Sci. Technol., vol. 40, no. 8, pages 2635–2643, 2006. [www](#)
- [Donahue 13] N. M. Donahue, W. Chuang, S. A. Epstein, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, A. L. Robinson, P. J. Adams & S. N. Pandis. *Why do*

- organic aerosols exist ? Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set.* Environmental Chemistry, vol. 10, no. 3, pages 151–157, 2013. [www](#)
- [Dron 08] Julien Dron, Ehgere Abidi, Imad El Haddad, Nicolas Marchand & Henri Wortham. *Precursor ion scanning–mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter.* Analytica Chimica Acta, vol. 618, no. 2, pages 184–195, June 2008. [www](#)
- [Dron 10] J. Dron, I. El Haddad, B. Temime-Roussel, J.-L. Jaffrezo, H. Wortham & N. Marchand. *Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry.* Atmos. Chem. Phys., vol. 10, no. 15, pages 7041–7055, August 2010. [www](#)
- [Du 13] Ke Du, Chao Mu, Junjun Deng & Fang Yuan. *Study on atmospheric visibility variations and the impacts of meteorological parameters using high temporal resolution data : an application of Environmental Internet of Things in China.* International Journal of Sustainable Development & World Ecology, vol. 20, no. 3, pages 238–247, 2013. [www](#)
- [Duarte 07] Regina M.B.O. Duarte, Eduarda B.H. Santos, Casimiro A. Pio & Armando C. Duarte. *Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances.* Atmospheric Environment, vol. 41, no. 37, pages 8100–8113, December 2007. [www](#)
- [Duarte 08] Regina MBO Duarte, Artur MS Silva & Armando C. Duarte. *Two-dimensional NMR studies of water-soluble organic matter in atmospheric aerosols.* Environmental science & technology, vol. 42, no. 22, page 8224–8230, 2008. [www](#)
- [Duarte 11] Regina M.B.O. Duarte & Armando C. Duarte. *A critical review of advanced analytical techniques for water-soluble organic matter from atmospheric aerosols.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 30, no. 10, pages 1659–1671, November 2011. [www](#)

- [Edney 05] E. O. Edney, T. E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, Wu Wang & Magda Claeys. *Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/ $\text{NO}_x$ / $\text{SO}_2$ /air mixtures and their detection in ambient  $\text{PM}_{2.5}$  samples collected in the eastern United States*. Atmospheric Environment, vol. 39, no. 29, page 5281–5289, 2005. [www](#)
- [El Haddad 09a] I. El Haddad, Yao Liu, L. Nieto-Gligorovski, V. Michaud, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, K. Sellegri & A. Monod. *In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions—Part 2 : Formation of secondary organic aerosol*. Atmos. Chem. Phys, vol. 9, no. 14, page 5107–5117, 2009. [www](#)
- [El Haddad 09b] Imad El Haddad, Nicolas Marchand, Julien Dron, Brice Temime-Roussel, Etienne Quivet, Henri Wortham, Jean Luc Jaffrezo, Christine Baduel, Didier Voisin & Jean Luc Besombes. *Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France*. Atmospheric Environment, vol. 43, no. 39, page 6190–6198, 2009. [www](#)
- [El Haddad 11a] I. El Haddad, N. Marchand, B. Termine-Roussel, H. Wortham, C. Piot, J.L. Besombes, C. Baduel, D. Voisin, A. Armengaud, J.L. Jaffrezo et al. *Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area : Marseille*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 11, page 2059–2079, 2011.
- [El Haddad 11b] Imad El Haddad, Nicolas Marchand, Henri Wortham, Christine Piot, Jean-Luc Besombes, Julie Cozic, Catherine Chauvel, Alexandre Armengaud, Dominique Robin & Jean-Luc Jaffrezo. *Primary sources of  $\text{PM}_{2.5}$  organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille*. Atmos. Chem. Phys, vol. 11, page 2039–2058, 2011. [www](#)
- [El Haddad 13] Imad El Haddad, Nicolas Marchand, Barbara D’Anna, Jean Luc Jaffrezo & Henri Wortham. *Functional group composition of orga-*

- nic aerosol from combustion emissions and secondary processes at two contrasted urban environments.* Atmospheric Environment, vol. 75, pages 308–320, August 2013. [www](#)
- [Ervens 10] B. Ervens & R. Volkamer. *Glyoxal processing by aerosol multi-phase chemistry : towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles.* Atmos. Chem. Phys, vol. 10, no. 17, page 8219–8244, 2010.
- [Ervens 11] B. Ervens, B. J. Turpin & R. J. Weber. *Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA) : a review of laboratory, field and model studies.* Atmos. Chem. Phys., vol. 11, no. 21, pages 11069–11102, November 2011. [www](#)
- [Ervens 13] B. Ervens, Y. Wang, J. Eagar, W. R. Leaitch, A. M. Macdonald, K. T. Valsaraj & P. Herckes. *Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water : the role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets.* Atmos. Chem. Phys., vol. 13, no. 10, pages 5117–5135, May 2013. [www](#)
- [Fang 13] Y. Fang, V. Naik, L. W. Horowitz & D. L. Mauzerall. *Air pollution and associated human mortality : the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present.* Atmos. Chem. Phys., vol. 13, no. 3, pages 1377–1394, February 2013. [www](#)
- [Favez 10] O. Favez, I. El Haddad, C. Piot, A. Boréave, E. Abidi, N. Marchand, J. L. Jaffrezo, J. L. Besombes, M. B. Personnaz & J. Sciare. *Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France).* Atmos. Chem. Phys, vol. 10, page 5295–5314, 2010. [www](#)
- [Feczko 07] T. Feczko, H. Puxbaum, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, A. Gelencsér, C. Pio, S. Preunkert & M. Legrand. *Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe.* J. Geophys. Res, vol. 112, 2007.



- [Fine 02] Philip M. Fine, Glen R. Cass & Bernd RT Simoneit. *Organic compounds in biomass smoke from residential wood combustion : Emissions characterization at a continental scale*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012), vol. 107, no. D21, page ICC–11, 2002. [www](#)
- [Gao 04] Song Gao, Nga L. Ng, Melita Keywood, Varuntida Varutbangkul, Roya Bahreini, Athanasios Nenes, Jiwen He, Kee Y. Yoo, J. L. Beauchamp & Robert P. Hodyss. *Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol*. Environmental science & technology, vol. 38, no. 24, page 6582–6589, 2004. [www](#)
- [Gelencsér 07] A. Gelencsér, B. May, D. Simpson, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio & M. Legrand. *Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe : Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin*. J. Geophys. Res, vol. 112, page D23S04, 2007.
- [George 10] I. J. George & J. P. D. Abbatt. *Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals*. Nature Chemistry, vol. 2, no. 9, pages 713–722, 2010. [www](#)
- [Gianini 13] M. F. D. Gianini, C. Piot, H. Herich, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo & C. Hueglin. *Source apportionment of PM<sub>10</sub>, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites : An intercomparison of different approaches*. Science of the Total Environment, vol. 454, page 99–108, 2013. [www](#)
- [Gierczak 97] T. Gierczak, J. B Burkholder, R. K Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone & A. R. Ravishankara. *Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein\* 1*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 110, no. 1, page 1–10, 1997.
- [Gioda 11] Adriana Gioda, Gabriel J. Reyes-Rodríguez, Gilmarie Santos-Figueroa, Jeffrey L. Collett, Stefano Decesari, Maria da Conceição K. V. Ramos, Heleno J. C. Bezerra Netto, Francisco R.



- de Aquino Neto & Olga L. Mayol-Bracero. *Speciation of water-soluble inorganic, organic, and total nitrogen in a background marine environment : Cloud water, rainwater, and aerosol particles*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 116, no. D5, page n/a–n/a, 2011. [www](#)
- [Goldstein 07] Allen H. Goldstein & Ian E. Galbally. *Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere*. Environmental Science & Technology, vol. 41, no. 5, pages 1514–1521, March 2007. [www](#)
- [Graber 06] E. R. Graber & Y. Rudich. *Atmospheric HULIS : How humic-like are they ? A comprehensive and critical review*. Atmos. Chem. Phys, vol. 6, page 729–753, 2006.
- [Guenther 06] A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer & C. Geron. *Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 6, no. 11, pages 3181–3210, August 2006. [www](#)
- [Guilhermet 13] J. Guilhermet, S. Preunkert, D. Voisin, C. Baduel & M. Legrand. *Major 20th century changes of water-soluble humic-like substances (HULISWS) aerosol over Europe inferred from Alpine ice cores*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 118, no. 9, page 3869–3878, 2013. [www](#)
- [Guzmán 06] M. I. Guzmán, A. J. Colussi & M. R. Hoffmann. *Photoinduced Oligomerization of Aqueous Pyruvic Acid*. J. Phys. Chem. A, vol. 110, no. 10, pages 3619–3626, 2006. [www](#)
- [Hall 11] Wiley A. Hall & Murray V. Johnston. *Oligomer Content of  $\alpha$ -Pinene Secondary Organic Aerosol*. Aerosol Science and Technology, vol. 45, no. 1, pages 37–45, 2011. [www](#)
- [Hallquist 09] M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein *et al.* *The formation, properties and impact of*

- secondary organic aerosol : current and emerging issues*. Atmos. Chem. Phys., vol. 9, page 5155–5235, 2009.
- [Han 12] Suqin Han, Hai Bian, Yufen Zhang, Jianhui Wu, Yimei Wang, Xuexi Tie, Yinghua Li, Xiangjin Li & Qing Yao. *Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China*. Aerosol Air Qual. Res., vol. 12, page 211–217, 2012. [www](#)
- [Havers 98] N. Havers, P. Burba, J. Lambert & D. Klockow. *Spectroscopic Characterization of Humic-Like Substances in Airborne Particulate Matter*. Journal of Atmospheric Chemistry, vol. 29, no. 1, pages 45–54, January 1998. [www](#)
- [Heald 05] Colette L. Heald, Daniel J. Jacob, Rokjin J. Park, Lynn M. Russell, Barry J. Huebert, John H. Seinfeld, Hong Liao & Rodney J. Weber. *A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models*. Geophysical Research Letters, vol. 32, no. 18, page L18809, 2005. [www](#)
- [Heald 08] Heald. *Total observed organic carbon in the atmosphere*. 2008.
- [Hearn 06] John D. Hearn & Geoffrey D. Smith. *Reactions and mass spectra of complex particles using Aerosol CIMS*. International Journal of Mass Spectrometry, vol. 258, no. 1, page 95–103, 2006. [www](#)
- [Heaton 07] Katherine J. Heaton, Matthew A. Dreyfus, Shenyi Wang & Murray V. Johnston. *Oligomers in the early stage of biogenic secondary organic aerosol formation and growth*. Environmental science & technology, vol. 41, no. 17, page 6129–6136, 2007. [www](#)
- [Heaton 09] Katherine J. Heaton, Rachel L. Sleighter, Patrick G. Hatcher, Wiley A. Hall IV & Murray V. Johnston. *Composition Domains in Monoterpene Secondary Organic Aerosol*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 20, pages 7797–7802, October 2009. [www](#)
- [Heringa 12] M. F. Heringa, P. F. DeCarlo, R. Chirico, T. Tritscher, M. Clairotte, C. Mohr, M. Crippa, J. G. Slowik, L. Pfaffenberger, J. Dommen, E. Weingartner, A. S. H. Prévôt & U. Baltensperger. *A new*

- method to discriminate secondary organic aerosols from different sources using high-resolution aerosol mass spectra.* Atmos. Chem. Phys., vol. 12, no. 4, pages 2189–2203, February 2012. [www](#)
- [Herrmann 05] H. Herrmann, A. Tilgner, P. Barzaghi, Z. Majdik, S. Gligorovski, L. Poulain & A. Monod. *Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry : CAPRAM 3.0.* Atmospheric Environment, vol. 39, no. 23–24, pages 4351–4363, July 2005. [www](#)
- [Hertkorn 07] N. Hertkorn, C. Ruecker, M. Meringer, R. Gugisch, M. Frommberger, E. M. Perdue, M. Witt & Ph Schmitt-Kopplin. *High-precision frequency measurements : indispensable tools at the core of the molecular-level analysis of complex systems.* Analytical and bio-analytical chemistry, vol. 389, no. 5, page 1311–1327, 2007. [www](#)
- [Hertkorn 08] N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B. P. Koch, Ph. Schmitt-Kopplin & E. M. Perdue. *Natural Organic Matter and the Event Horizon of Mass Spectrometry.* Analytical Chemistry, vol. 80, no. 23, pages 8908–8919, December 2008. [www](#)
- [Hoffer 06] A. Hoffer, A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G. P. Frank, P. Artaxo & M. O. Andreae. *Optical properties of humic-like substances(HULIS) in biomass-burning aerosols.* Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 6, no. 11, page 3563–3570, 2006.
- [Holmes 07] N.S. Holmes. *A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications.* Atmospheric Environment, vol. 41, no. 10, pages 2183–2201, March 2007. [www](#)
- [Holzinger 10] R. Holzinger, J. Williams, F. Herrmann, J. Lelieveld, N. M. Donahue & T. Röckmann. *Aerosol analysis using a Thermal-Desorption Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (TD-PTR-MS) : a new approach to study processing of organic aerosols.* Atmos. Chem. Phys, vol. 10, page 2257–2267, 2010.
- [Holzinger 13] R. Holzinger, A. H. Goldstein, P. L. Hayes, J. L. Jimenez & J. Timkovsky. *Chemical evolution of organic aerosol in Los An-*

- geles during the CalNex 2010 study*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, vol. 13, no. 5, page 12867–12911, 2013. [www](#)
- [Houdier 00] Stéphan Houdier, Sébastien Perrier, Eric Defrancq & Michel Legrand. *A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds : sensitivity improvement and application to environmental water samples*. Analytica Chimica Acta, vol. 412, no. 1–2, pages 221–233, May 2000. [www](#)
- [Hu 05] Qizhi Hu, Robert J. Noll, Hongyan Li, Alexander Makarov, Mark Hardman & R. Graham Cooks. *The Orbitrap : a new mass spectrometer*. Journal of Mass Spectrometry, vol. 40, no. 4, pages 430–443, April 2005. [www](#)
- [Huang 09] Yuh-Chin T. Huang, Zhuowei Li, Jacqueline D. Carter, Joleen M. Soukup, David A. Schwartz & Ivana V. Yang. *Fine Ambient Particles Induce Oxidative Stress and Metal Binding Genes in Human Alveolar Macrophages*. vol. 41, no. 5, pages 544–552, November 2009. PMID : 19251948 PMCID : 2778161.
- [Huang 11] D. Huang, X. Zhang, ZM Chen, Y. Zhao & XL Shen. *The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical*. Atmos. Chem. Phys, vol. 11, page 7399–7415, 2011.
- [Huey 07] L. Gregory Huey. *Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry : Speciation of reactive nitrogen and future directions*. Mass Spectrometry Reviews, vol. 26, no. 2, page 166–184, 2007. [www](#)
- [Hughey 01] Christine A. Hughey, Christopher L. Hendrickson, Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall & Kuangnan Qian. *Kendrick Mass Defect Spectrum : A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra*. Analytical Chemistry, vol. 73, no. 19, pages 4676–4681, October 2001. [www](#)
- [Hughey 02] Christine A. Hughey, Ryan P. Rodgers & Alan G. Marshall. *Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single*

- Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil*. Analytical Chemistry, vol. 74, no. 16, pages 4145–4149, August 2002. [www](#)
- [Jacob 86] Daniel J. Jacob. *Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate*. Journal of Geophysical Research, vol. 91, no. D9, page 9807–9826, 1986. [www](#)
- [Jacob 00] Daniel J. Jacob. *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Atmospheric Environment, vol. 34, no. 12–14, pages 2131–2159, 2000. [www](#)
- [Jacobson 00] M. C. Jacobson, H. C. Hansson, K. J. Noone & R. J. Charlson. *Organic atmospheric aerosols : Review and state of the science*. Reviews of Geophysics, vol. 38, no. 2, page 267–294, 2000. [www](#)
- [Jayne 00] John T. Jayne, Danna C. Leard, Xuefeng Zhang, Paul Davidovits, Kenneth A. Smith, Charles E. Kolb & Douglas R. Worsnop. *Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles*. Aerosol Science & Technology, vol. 33, no. 1-2, page 49–70, 2000. [www](#)
- [Jimenez 09] J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E., J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger & D. R. Worsnop. *Evolution of Or-*

- ganic Aerosols in the Atmosphere*. Science, vol. 326, no. 5959, pages 1525–1529, December 2009. [www](#)
- [Johnson 06] D. Johnson, S. R. Utembe, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, G. D. Hayman, M. R. Alfarra, H. Coe & G. McFiggans. *Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK*. Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 6, no. 2, page 403–418, 2006. [www](#)
- [Kalberer 04] M. Kalberer, D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi & U. Baltensperger. *Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols*. Science, vol. 303, no. 5664, pages 1659–1662, March 2004. [www](#)
- [Kanakidou 05] M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou & J. Wilson. *Organic aerosol and global climate modelling : a review*. Atmos. Chem. Phys., vol. 5, no. 4, pages 1053–1123, March 2005. [www](#)
- [Kasper-Giebl 00] A. Kasper-Giebl, A. Koch, R. Hitzinger & H. Puxbaum. *Scavenging Efficiency of ‘Aerosol Carbon’ and Sulfate in Supercooled Clouds at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l., Austria)*. Journal of Atmospheric Chemistry, vol. 35, no. 1, pages 33–46, January 2000. [www](#)
- [ken ] *Kendrick-analogous network visualisation of ion cyclotron resonance Fourier transform mass... - Abstract - Europe PubMed Central*. <http://europepmc.org/abstract/MED/22006638/reload=0;jsessionid=yp2ohfqtYfwpEyI8zCIL.10>
- [Kim 03] S. Kim, R. W. Kramer & P. G. Hatcher. *Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram*. Anal. Chem, vol. 75, no. 20, page 5336–5344, 2003.

- [Kiss 03] Gyula Kiss, Etelka Tombácz, Bálint Varga, Tomas Alsberg & Linn Persson. *Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol*. Atmospheric Environment, vol. 37, no. 27, page 3783–3794, 2003. [www](#)
- [Klein 06] Geoffrey C. Klein, Sunghwan Kim, Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall & Andrew Yen. *Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. II. Detailed Compositional Comparison of Asphaltenes Deposit to Its Crude Oil Counterpart for Two Geographically Different Crude Oils by ESI FT-ICR MS*. Energy & Fuels, vol. 20, no. 5, pages 1973–1979, September 2006. [www](#)
- [Kleindienst 07] Tadeusz E. Kleindienst, Mohammed Jaoui, Michael Lewandowski, John H. Offenberg, Charles W. Lewis, Prakash V. Bhave & Edward O. Edney. *Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location*. Atmospheric Environment, vol. 41, no. 37, page 8288–8300, 2007. [www](#)
- [Koch 07] Boris P. Koch, Thorsten Dittmar, Matthias Witt & Gerhard Kattner. *Fundamentals of Molecular Formula Assignment to Ultrahigh Resolution Mass Data of Natural Organic Matter*. Analytical Chemistry, vol. 79, no. 4, pages 1758–1763, February 2007. [www](#)
- [Kourtchev 09] Ivan Kourtchev, Lucian Copolovici, Magda Claeys & Willy Maenhaut. *Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 13, pages 4665–4671, July 2009. [www](#)
- [Krivacsy 00] Z. Krivacsy, Gy Kiss, B. Varga, I. Galambos, Zs Sárvári, A. Gelencser, A. Molnar, S. Fuzzi, M. C. Facchini & S. Zappoli. *Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis*. Atmospheric Environment, vol. 34, no. 25, page 4273–4281, 2000. [www](#)



- [Kroll 06] Jesse H. Kroll, Nga L. Ng, Shane M. Murphy, Richard C. Flagan & John H. Seinfeld. *Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 6, pages 1869–1877, March 2006. [www](#)
- [Kroll 08] Jesse H. Kroll & John H. Seinfeld. *Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*. Atmospheric Environment, vol. 42, no. 16, pages 3593–3624, May 2008. [www](#)
- [Kroll 11] Jesse H. Kroll, Neil M. Donahue, Jose L. Jimenez, Sean H. Kessler, Manjula R. Canagaratna, Kevin R. Wilson, Katye E. Altieri, Lynn R. Mazzoleni, Andrew S. Wozniak, Hendrik Bluhm, Erin R. Mysak, Jared D. Smith, Charles E. Kolb & Douglas R. Worsnop. *Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol*. Nature Chemistry, vol. 3, no. 2, pages 133–139, January 2011. [www](#)
- [Kujawinski 02] Elizabeth B. Kujawinski, Michael A. Freitas, Xu Zang, Patrick G. Hatcher, Kari B. Green-Church & R. Benjamin Jones. *The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter*. Organic Geochemistry, vol. 33, no. 3, pages 171–180, March 2002. [www](#)
- [Kujawinski 06] Elizabeth B. Kujawinski & Mark D. Behn. *Automated Analysis of Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra of Natural Organic Matter*. Analytical Chemistry, vol. 78, no. 13, pages 4363–4373, July 2006. [www](#)
- [Kulmala 13] Markku Kulmala, Jenni Kontkanen, Heikki Junninen, Katrianne Lehtipalo, Hanna E. Manninen, Tuomo Nieminen, Tuukka Petäjä, Mikko Sipilä, Siegfried Schobesberger & Pekka Rantala. *Direct observations of atmospheric aerosol nucleation*. Science, vol. 339, no. 6122, page 943–946, 2013. [www](#)
- [Kumar 13] Sushil Kumar, Mukesh K. Verma & Anup K. Srivastava. *Ultra-fine particles in urban ambient air and their health perspectives*.



Reviews on Environmental Health, vol. 28, no. 2-3, January 2013.

[www](#)

- [Kunenkov 09] Erast V. Kunenkov, Alexey S. Kononikhin, Irina V. Perminova, Norbert Hertkorn, Andras Gaspar, Philippe Schmitt-Kopplin, Igor A. Popov, Andrew V. Garmash & Evgeniy N. Nikolaev. *Total Mass Difference Statistics Algorithm : A New Approach to Identification of High-Mass Building Blocks in Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry Data of Natural Organic Matter*. Analytical Chemistry, vol. 81, no. 24, pages 10106–10115, December 2009. [www](#)
- [Kuwata 13] M. Kuwata, W. Shao, R. Leboutteiller & S. T. Martin. *Classifying organic materials by oxygen-to-carbon elemental ratio to predict the activation regime of Cloud Condensation Nuclei (CCN)*. Atmos. Chem. Phys., vol. 13, no. 10, pages 5309–5324, May 2013. [www](#)
- [Laaksonen 08] A. Laaksonen, M. Kulmala, C. D. O'Dowd, J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, S. Mikkonen, K. E. J. Lehtinen, L. Sogacheva, M. Dal Maso, P. Aalto, T. Petäjä, A. Sogachev, Y. J. Yoon, H. Lihavainen, D. Nilsson, M. C. Facchini, F. Cavalli, S. Fuzzi, T. Hoffmann, F. Arnold, M. Hanke, K. Sellegri, B. Umann, W. Junkermann, H. Coe, J. D. Allan, M. R. Alfarra, D. R. Worsnop, M. L. Riekkola, T. Hyötyläinen & Y. Viisanen. *The role of VOC oxidation products in continental new particle formation*. Atmos. Chem. Phys., vol. 8, no. 10, pages 2657–2665, May 2008. [www](#)
- [Laskin 09] Alexander Laskin, Jeffrey S. Smith & Julia Laskin. *Molecular Characterization of Nitrogen-Containing Organic Compounds in Biomass Burning Aerosols Using High-Resolution Mass Spectrometry*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 10, pages 3764–3771, May 2009. [www](#)
- [Laskin 10] Julia Laskin, Alexander Laskin, Patrick J. Roach, Gordon W. Slys, Gordon A. Anderson, Sergey A. Nizkorodov, David L. Bones & Lucas Q. Nguyen. *High-Resolution Desorption Electros-*

- pray Ionization Mass Spectrometry for Chemical Characterization of Organic Aerosols*. Analytical Chemistry, vol. 82, no. 5, pages 2048–2058, March 2010. [www](#)
- [Leenheer 01] Jerry A. Leenheer, Colleen E. Rostad, Paul M. Gates, Edward T. Furlong & Imma Ferrer. *Molecular Resolution and Fragmentation of Fulvic Acid by Electrospray Ionization/Multistage Tandem Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, vol. 73, no. 7, pages 1461–1471, April 2001. [www](#)
- [Legrand 07] Michel Legrand & Hans Puxbaum. *Summary of the CARBO-SOL project : Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012), vol. 112, no. D23, 2007. [www](#)
- [Liggio 13] J. Liggio & S.-M. Li. *A new source of oxygenated organic aerosol and oligomers*. Atmos. Chem. Phys., vol. 13, no. 6, pages 2989–3002, March 2013. [www](#)
- [Lim 05] Ho-Jin Lim, Annmarie G. Carlton & Barbara J. Turpin. *Isoprene Forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing : Model Simulations*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 12, pages 4441–4446, June 2005. [www](#)
- [Limbeck 03] Andreas Limbeck, Markku Kulmala & Hans Puxbaum. *Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles*. Geophysical Research Letters, vol. 30, no. 19, 2003. [www](#)
- [Lin 12] Peng Lin, Angela G. Rincon, Markus Kalberer & Jian Zhen Yu. *Elemental Composition of HULIS in the Pearl River Delta Region, China : Results Inferred from Positive and Negative Electrospray High Resolution Mass Spectrometric Data*. Environmental science & technology, vol. 46, no. 14, page 7454–7462, 2012. [www](#)
- [Lindinger 98] W. Lindinger & A. Jordan. *Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) : on-line monitoring of volatile organic com-*

- pounds at pptv levels. Chemical Society Reviews, vol. 27, no. 5, pages 347–375, January 1998. [www](#)
- [Liu 09] Y. Liu, I. El Haddad, M. Scarfogliero, L. Nieto-Gligorovski, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, B. Picquet-Varrault & A. Monod. *In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions–Part 1 : Aqueous phase photooxidation*. Atmos. Chem. Phys, vol. 9, page 5093–5105, 2009.
- [Liu 12a] Y. Liu, A. Monod, T. Tritscher, A. P. Praplan, P. F. DeCarlo, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, J. Dommen & U. Baltensperger. *Aqueous phase processing of secondary organic aerosol from isoprene photooxidation*. Atmos. Chem. Phys, vol. 12, page 5879–5895, 2012. [www](#)
- [Liu 12b] Yao Liu. *Etudes des impacts de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation et le vieillissement des Aérosols Organiques Secondaires sous conditions simulées*, 2012. <http://www.theses.fr/155068717>
- [Liu 12c] Yao Liu, Frank Siekmann, Pascal Renard, Atallah El Zein, Guillaume Salque, Imad El Haddad, Brice Temime-Roussel, Didier Voisin, Roland Thissen & Anne Monod. *Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone*. Atmospheric Environment, vol. 49, no. 0, pages 123–129, March 2012. [www](#)
- [Macek 06] Boris Macek, Leonie F. Waanders, Jesper V. Olsen & Matthias Mann. *Top-down Protein Sequencing and MS3 on a Hybrid Linear Quadrupole Ion Trap-Orbitrap Mass Spectrometer*. Molecular & Cellular Proteomics, vol. 5, no. 5, pages 949–958, January 2006. PMID : 16478717. [www](#)
- [Makarov 00] Alexander Makarov. *Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping : A High-Performance Technique of Mass Analysis*. Analytical Chemistry, vol. 72, no. 6, pages 1156–1162, March 2000. [www](#)

- [Makarov 06a] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange & S. Horning. *Dynamic range of mass accuracy in LTQ Orbitrap hybrid mass spectrometer*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, vol. 17, no. 7, page 977–982, 2006.
- [Makarov 06b] Alexander Makarov, Eduard Denisov, Alexander Kholomeev, Wilko Balschun, Oliver Lange, Kerstin Strupat & Stevan Horning. *Performance Evaluation of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer*. Analytical Chemistry, vol. 78, no. 7, pages 2113–2120, April 2006. [www](#)
- [Maria 02] Steven F. Maria, Lynn M. Russell, Barbara J. Turpin & Robert J. Porcja. *FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean*. Atmospheric Environment, vol. 36, no. 33, pages 5185–5196, November 2002. [www](#)
- [Marshall 08] Alan G. Marshall & Ryan P. Rodgers. *Petroleomics : Chemistry of the underworld*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 105, no. 47, pages 18090 –18095, November 2008. [www](#)
- [Mayol-Bracero 02] O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi & P. Artaxo. *Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction*. Journal of Geophysical Research, vol. 107, no. D20, page 8091, 2002. [www](#)
- [Mazzoleni 10] Lynn R. Mazzoleni, Brandie M. Ehrmann, Xinhua Shen, Alan G. Marshall & Jeffrey L. Collett Jr. *Water-soluble atmospheric organic matter in fog : exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. Environmental science & technology, vol. 44, no. 10, page 3690–3697, 2010. [www](#)
- [Mazzoleni 12] Lynn R. Mazzoleni, Parichehr Saranjampour, Megan M. Dalbec, Vera Samburova, A. Gannet Hallar, Barbara Zielinska, Douglas H. Lowenthal & Steve Kohl. *Identification of water-soluble organic carbon in non-urban aerosols using ultrahigh-resolution*

- FT-ICR mass spectrometry : organic anions*. Environmental Chemistry, vol. 9, no. 3, page 285, 2012. [www](#)
- [McCarry 96] B. E. McCarry, L. M. Allan, A. E. Legzdins, J. A. Lundrigan, C. H. Marvin & D. W. Bryant. *Thia-arenes as pollution source tracers in urban air particulate*. 1996. [www](#)
- [McMurry 00] Peter H McMurry. *A review of atmospheric aerosol measurements*. Atmospheric Environment, vol. 34, no. 12–14, pages 1959–1999, 2000. [www](#)
- [Michaud 09] V. Michaud, I. El Haddad, Yao Liu, K. Sellegri, P. Laj, P. Villani, D. Picard, N. Marchand & A. Monod. *In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions–Part 3 : Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol*. Atmos. Chem. Phys., vol. 9, page 5119–5130, 2009. [www](#)
- [Min.Dev.Durable 13] Ministère Min.Dev.Durable. *Plan d’urgence pour la qualité de l’air - Ministère du Développement durable*, 2013. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Plan-d-urgence-pour-la-qualite-de,31451.html>
- [Monod 00] Anne Monod, Abderaouf Chebbi, Régine Durand-Jolibois & Patrick Carlier. *Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions*. Atmospheric Environment, vol. 34, no. 29–30, pages 5283–5294, 2000. [www](#)
- [Monod 05] A. Monod, L. Poulain, S. Grubert, D. Voisin & H. Wortham. *Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase : new rate constants, structure–activity relationships and atmospheric implications*. Atmospheric Environment, vol. 39, no. 40, pages 7667–7688, December 2005. [www](#)
- [Moretti 08] F. Moretti, E. Tagliavini, S. Decesari, M. C. Facchini, M. Rinaldi & S. Fuzzi. *NMR determination of total carbonyls and carboxyls : a tool for tracing the evolution of atmospheric oxidized organic aerosols*. Environmental science & technology, vol. 42, no. 13, page 4844–4849, 2008. [www](#)

- [Müller 09] Lars Müller, Marc-Christopher Reinnig, Heiko Hayen & Thorsten Hoffmann. *Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, vol. 23, no. 7, page 971–979, 2009. [www](#)
- [Murphy 06] D. M. Murphy, D. J. Cziczo, K. D. Froyd, P. K. Hudson, B. M. Matthew, A. M. Middlebrook, R. E. Peltier, A. Sullivan, D. S. Thomson & R. J. Weber. *Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 111, no. D23, page n/a–n/a, 2006. [www](#)
- [Ng 06] Nga L. Ng, Jesse H. Kroll, Melita D. Keywood, Roya Bahreini, Varuntida Varutbangkul, Richard C. Flagan, John H. Seinfeld, Anita Lee & Allen H. Goldstein. *Contribution of First- versus Second-Generation Products to Secondary Organic Aerosols Formed in the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons*. Environ. Sci. Technol., vol. 40, no. 7, pages 2283–2297, 2006. [www](#)
- [Nguyen 10] T. B Nguyen, A. P Bateman, D. L Bones, S. A Nizkorodov, J. Laskin & A. Laskin. *High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene*. Atmospheric Environment, vol. 44, no. 8, page 1032–1042, 2010.
- [Nizkorodov 11] Sergey A. Nizkorodov, Julia Laskin & Alexander Laskin. *Molecular chemistry of organic aerosols through the application of high resolution mass spectrometry*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 13, no. 9, page 3612, 2011. [www](#)
- [Noble 00] Christopher A. Noble & Kimberly A. Prather. *Real-time single particle mass spectrometry : A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols*. Mass Spectrometry Reviews, vol. 19, no. 4, page 248–274, 2000. [www](#)
- [Odian 04] George Odian. *Radical chain polymerization*. Principles of Polymerization, Fourth Edition, page 198–349, 2004. [www](#)

- [O'Dowd 02] Colin D. O'Dowd, Pasi Aalto, Kaarle Hmeri, Markku Kulmala & Thorsten Hoffmann. *Aerosol formation : Atmospheric particles from organic vapours*. Nature, vol. 416, no. 6880, pages 497–498, April 2002. [www](#)
- [Orthous-Daunay 11] François-Regis Orthous-Daunay. *Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées*. PhD thesis, Université de Grenoble, April 2011. [www](#)
- [Ortiz-Montalvo 12] Diana L. Ortiz-Montalvo, Yong B. Lim, Mark J. Perri, Sybil P. Seitzinger & Barbara J. Turpin. *Volatility and Yield of Glycolaldehyde SOA Formed through Aqueous Photochemistry and Droplet Evaporation*. Aerosol Science and Technology, vol. 46, no. 9, pages 1002–1014, 2012. [www](#)
- [Pekkanen 02] Juha Pekkanen, Annette Peters, Gerard Hoek, Pekka Tiittanen, Bert Brunekreef, Jeroen de Hartog, Joachim Heinrich, Angela Ibaldo-Mulli, Wolfgang G. Kreyling, Timo Lanki, Kirsi L. Timonen & Esko Vanninen. *Particulate Air Pollution and Risk of ST-Segment Depression During Repeated Submaximal Exercise Tests Among Subjects With Coronary Heart Disease The Exposure and Risk Assessment for Fine and Ultrafine Particles in Ambient Air (ULTRA) Study*. Circulation, vol. 106, no. 8, pages 933–938, August 2002. PMID : 12186796. [www](#)
- [Perri 09] Mark J. Perri, Sybil Seitzinger & Barbara J. Turpin. *Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde : Laboratory experiments*. Atmospheric Environment, vol. 43, no. 8, pages 1487–1497, March 2009. [www](#)
- [Perri 10] Mark J. Perri, Yong B. Lim, Sybil P. Seitzinger & Barbara J. Turpin. *Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds : Laboratory studies*. Atmospheric Environment, vol. 44, no. 21, page 2658–2664, 2010. [www](#)
- [Petzold 13] A. Petzold, J. A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S.-M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler & X.-Y. Zhang. *Recommendations*



- for reporting "black carbon" measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 16, pages 8365–8379, August 2013. [www](#)
- [Phuleria 07] Harish C. Phuleria, Rebecca J. Sheesley, James J. Schauer, Philip M. Fine & Constantinos Sioutas. *Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA*. *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 22, page 4653–4671, 2007. [www](#)
- [Piot 11] C. Piot, J.-L. Jaffrezo, J. Cozic, N. Pissot, I. El Haddad, N. Marchand & J.-L. Besombes. *Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples*. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, vol. 4, no. 4, pages 4539–4560, July 2011. [www](#)
- [Pope 06] C. Arden Pope & Douglas W. Dockery. *Health Effects of Fine Particulate Air Pollution : Lines that Connect*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 56, no. 6, pages 709–742, 2006. [www](#)
- [por ] *Portrait of Global Aerosols / NASA*. [http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image\\_feature\\_2393.html#.UgIoeUdKTsx](http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2393.html#.UgIoeUdKTsx)
- [Pöschl 03] Ulrich Pöschl. *Aerosol particle analysis : challenges and progress*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 375, no. 1, page 30–32, 2003. [www](#)
- [Prospero 13] Joseph M. Prospero & Olga L. Mayol-Bracero. *Understanding the Transport and Impact of African Dust on the Caribbean Basin*. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2013. [www](#)
- [Putaud 04a] J. P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Dell’Acqua, F. Raes, E. Matta, S. Decesari, M. C. Facchini & S. Fuzzi. *Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC*. *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 4, page 889–902, 2004. [www](#)



- [Putaud 04b] Jean-P Putaud, Frank Raes, Rita Van Dingenen, Erika Brüggemann, M.-Cristina Facchini, Stefano Decesari, Sandro Fuzzi, Robert Gehrig, Cristoph Hüglin, Paolo Laj, Gundi Lorbeer, Willy Maenhaut, Nikolaos Mihalopoulos, Konrad Müller, Xavier Querol, Sergio Rodriguez, Jürgen Schneider, Gerald Spindler, Harry ten Brink, Kjetil Tørseth & Alfred Wiedensohler. *A European aerosol phenomenology—2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*. Atmospheric Environment, vol. 38, no. 16, pages 2579–2595, May 2004. [www](#)
- [Puxbaum 00] H. Puxbaum, J. Rendl, R. Allabashi, L. Otter & M. C. Scholes. *Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997)*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 105, no. D16, page 20697–20706, 2000. [www](#)
- [Reemtsma 06] Thorsten Reemtsma, Anja These, Prasanna Venkatachari, Xiaoyan Xia, Phillip K. Hopke, Andreas Springer & Michael Linscheid. *Identification of fulvic acids and sulfated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. Analytical chemistry, vol. 78, no. 24, page 8299–8304, 2006. [www](#)
- [Reemtsma 09] Thorsten Reemtsma. *Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry : Status and needs*. Journal of Chromatography A, vol. 1216, no. 18, pages 3687–3701, May 2009. [www](#)
- [Reinhardt 07] A. Reinhardt, C. Emmenegger, B. Gerrits, C. Panse, J. Dommen, U. Baltensperger, R. Zenobi & M. Kalberer. *Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols*. Anal. Chem, vol. 79, no. 11, page 4074–4082, 2007.
- [Renard 13] P. Renard, F. Siekmann, A. Gandolfo, J. Socorro, G. Salque, S. Ravier, E. Quivet, J.-L. Clément, M. Traikia & A.-M. De-

- lort. *Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation : on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, vol. 13, no. 1, page 2913–2954, 2013. [www](#)
- [Richardson 06] Susan D. Richardson. *Environmental mass spectrometry : emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, vol. 78, no. 12, page 4021–4046, 2006. [www](#)
- [Richter 96] Bruce E. Richter, Brian A. Jones, John L. Ezzell, Nathan L. Porter, Nebojsa Avdalovic & Chris Pohl. *Accelerated Solvent Extraction : A Technique for Sample Preparation*. Analytical Chemistry, vol. 68, no. 6, pages 1033–1039, January 1996. [www](#)
- [Riddle 08] Sarah G. Riddle, Michael A. Robert, Chris A. Jakober, Michael P. Hannigan & Michael J. Kleeman. *Size-resolved source apportionment of airborne particle mass in a roadside environment*. Environmental science & technology, vol. 42, no. 17, page 6580–6586, 2008. [www](#)
- [Rincón 12] Angela G. Rincón, Ana I. Calvo, Mathias Dietzel & Markus Kalberer. *Seasonal differences of urban organic aerosol composition – an ultra-high resolution mass spectrometry study*. Environmental Chemistry, vol. 9, no. 3, pages 298–319, 2012. [www](#)
- [Roach 10] Patrick J. Roach, Julia Laskin & Alexander Laskin. *Molecular Characterization of Organic Aerosols Using Nanospray-Desorption/Electrospray Ionization-Mass Spectrometry†*. Anal. Chem., vol. 82, no. 19, pages 7979–7986, 2010. [www](#)
- [Robinson 07] A. L. Robinson, N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce & S. N. Pandis. *Rethinking Organic Aerosols : Semivolatile Emissions and Photochemical Aging*. Science, vol. 315, no. 5816, pages 1259–1262, March 2007. [www](#)
- [Rogge 93] Wolfgang F. Rogge, Lynn M. Hildemann, Monica A. Mazurek, Glen R. Cass & Bernd RT Simoneit. *Sources of fine organic aero-*

- sol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks.* Environmental science & technology, vol. 27, no. 4, page 636–651, 1993. [www](#)
- [Sadezky 08] A. Sadezky, R. Winterhalter, B. Kanawati, A. Römpp, B. Spengler, A. Mellouki, G. Le Bras, P. Chaimbault & G. K. Moortgat. *Oligomer formation during gas-phase ozonolysis of small alkenes and enol ethers : new evidence for the central role of the Criegee Intermediate as oligomer chain unit.* Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 8, no. 10, page 2667–2699, 2008. [www](#)
- [Samburova 05] V. Samburova, S. Szidat, C. Hueglin, R. Fisseha, U. Baltensperger, R. Zenobi & M. Kalberer. *Seasonal variation of high-molecular-weight compounds in the water-soluble fraction of organic urban aerosols.* Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012), vol. 110, no. D23, 2005. [www](#)
- [Samburova 07] Vera Samburova, Tatiana Didenko, Erast Kunenkov, Christian Emmenegger, Renato Zenobi & Markus Kalberer. *Functional group analysis of high-molecular weight compounds in the water-soluble fraction of organic aerosols.* Atmospheric Environment, vol. 41, no. 22, page 4703–4710, 2007. [www](#)
- [Savoie 89] Dennis L. Savoie, Joseph M. Prospero & Eric S. Saltzman. *Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados : Evidence for long-range transport.* Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 94, no. D4, page 5069–5080, 1989. [www](#)
- [Schauer 96] James J. Schauer, Wolfgang F. Rogge, Lynn M. Hildemann, Monica A. Mazurek, Glen R. Cass & Bernd RT Simoneit. *Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers.* Atmospheric Environment, vol. 30, no. 22, page 3837–3855, 1996. [www](#)
- [Schmid 01] Heidrun Schmid, Lothar Laskus, Hans Jürgen Abraham, Urs Baltensperger, Vincent Lavanchy, Mirko Bizjak, Peter Burba, Helene Cachier, Dale Crow, Judith Chow, Thomas Gnauk, Arja Even,

- H.M ten Brink, Klaus-Peter Giesen, Regina Hitzenberger, Christoph Hueglin, Willy Maenhaut, Casimiro Pio, Abel Carvalho, Jean-Philippe Putaud, Desiree Toom-Sauntry & Hans Puxbaum. *Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I*. Atmospheric Environment, vol. 35, no. 12, pages 2111–2121, April 2001. [www](#)
- [Schmitt-Kopplin 10] Philippe Schmitt-Kopplin, Andras Gelencse?r, Ewa Dabek-Zlotorzynska, Gyula Kiss, Norbert Hertkorn, Mourad Harir, Yang Hong & Istvan Gebefu?gi. *Analysis of the Unresolved Organic Fraction in Atmospheric Aerosols with Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : Organosulfates As Photochemical Smog Constituents?*. Anal. Chem., vol. 82, no. 19, pages 8017–8026, 2010. [www](#)
- [Shaw 10] P. M. Shaw, L. M. Russell, A. Jefferson & P. K. Quinn. *Arctic organic aerosol measurements show particles from mixed combustion in spring haze and from frost flowers in winter*. Geophysical Research Letters, vol. 37, no. 10, 2010. [www](#)
- [Shrivastava 06] Manish K. Shrivastava, Eric M. Lipsky, Charles O. Stanier & Allen L. Robinson. *Modeling Semivolatile Organic Aerosol Mass Emissions from Combustion Systems*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 8, pages 2671–2677, April 2006. [www](#)
- [Shupe 01] Matthew D. Shupe, Taneil Uttal, Sergey Y. Matrosov & A. Shelby Frisch. *Cloud water contents and hydrometeor sizes during the FIRE Arctic Clouds Experiment*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 106, no. D14, page 15015–15028, 2001. [www](#)
- [Simoneit 02] Bernd RT Simoneit. *Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*. Applied Geochemistry, vol. 17, no. 3, page 129–162, 2002. [www](#)
- [Sioutas 05] Constantinos Sioutas, Ralph J. Delfino & Manisha Singh. *Exposure Assessment for Atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and Implications in Epidemiologic Research*. Environmental Health

- Perspectives, vol. 113, no. 8, pages 947–955, August 2005. PMID : 16079062 PMCID : PMC1280332. [www](#)
- [Sleighter 08] R. L. Sleighter & P. G. Hatcher. *Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. Marine Chemistry, vol. 110, no. 3-4, page 140–152, 2008.
- [Slomkowski 98] Stanislaw Slomkowski. *Polyacrolein containing microspheres : synthesis, properties and possible medical applications*. Progress in polymer science, vol. 23, no. 5, page 815–874, 1998. [www](#)
- [Smith 05] James N. Smith, Katharine F. Moore, Fred L. Eisele, Didier Voisin, Ajaya K. Ghimire, Hiromu Sakurai & Peter H. McMurry. *Chemical composition of atmospheric nanoparticles during nucleation events in Atlanta*. November 2005. [www](#)
- [Smith 08] Jeffrey S. Smith, Alexander Laskin & Julia Laskin. *Molecular characterization of biomass burning aerosols using high-resolution mass spectrometry*. Analytical chemistry, vol. 81, no. 4, page 1512–1521, 2008. [www](#)
- [Smith 10] James N. Smith, Kelley C. Barsanti, Hans R. Friedli, Mikael Ehn, Markku Kulmala, Donald R. Collins, Jacob H. Scheckman, Brent J. Williams & Peter H. McMurry. *Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 107, no. 15, page 6634–6639, 2010. [www](#)
- [Stenson 02] Alexandra C. Stenson, William M. Landing, Alan G. Marshall & William T. Cooper. *Ionization and Fragmentation of Humic Substances in Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, vol. 74, no. 17, pages 4397–4409, September 2002. [www](#)
- [Stenson 03] Alexandra C. Stenson, Alan G. Marshall & William T. Cooper. *Exact Masses and Chemical Formulas of Individual Suwannee*

- River Fulvic Acids from Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra*. Analytical Chemistry, vol. 75, no. 6, pages 1275–1284, March 2003. [www](#)
- [Surratt 08] Jason D. Surratt, Yadian Goñez-González, Arthur W. H. Chan, Reinhilde Vermeylen, Mona Shahgholi, Tadeusz E. Kleindienst, Edward O. Edney, John H. Offenberg, Michael Lewandowski, Mohammed Jaoui, Willy Maenhaut, Magda Claeys, Richard C. Flagan & John H. Seinfeld. *Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 112, no. 36, pages 8345–8378, September 2008. [www](#)
- [Szidat 06] Sönke Szidat, Theo M. Jenk, Hans-Arno Synal, Markus Kalberer, Lukas Wacker, Irka Hajdas, Anne Kasper-Giebl & Urs Baltensperger. *Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by  $^{14}\text{C}$* . Journal of Geophysical Research : Atmospheres, vol. 111, no. D7, page n/a–n/a, 2006. [www](#)
- [Takegawa 05] N. Takegawa, Y. Miyazaki, Y. Kondo, Y. Komazaki, T. Miyakawa, J. L. Jimenez, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, J. D. Allan & R. J. Weber. *Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) : Intercomparison with Other Aerosol Instruments*. Aerosol Science and Technology, vol. 39, no. 8, pages 760–770, 2005. [www](#)
- [Tan 10] Yi Tan, Annmarie G. Carlton, Sybil P. Seitzinger & Barbara J. Turpin. *SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols : Measurement and prediction of key products*. Atmospheric Environment, vol. 44, no. 39, pages 5218–5226, December 2010. [www](#)
- [Tan 12] Y. Tan, Y. B. Lim, K. E. Altieri, S. P. Seitzinger & B. J. Turpin. *Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation : insights from OH radical oxidation of acetic acid*

- and methylglyoxal*. Atmos. Chem. Phys, vol. 12, page 801–813, 2012. [www](#)
- [Tolocka 04] Michael P. Tolocka, Myoseon Jang, Joy M. Ginter, Frederick J. Cox, Richard M. Kamens & Murray V. Johnston. *Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol*. Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 5, pages 1428–1434, March 2004. [www](#)
- [Trapp 10] John Michael Trapp, Frank J. Millero & Joseph M. Prospero. *Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami*. Marine Chemistry, vol. 120, no. 1, page 71–82, 2010. [www](#)
- [Turpin 00] Barbara J. Turpin, Pradeep Saxena & Elisabeth Andrews. *Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere : problems and prospects*. Atmospheric Environment, vol. 34, no. 18, pages 2983–3013, 2000. [www](#)
- [Turpin 01] Barbara J. Turpin & Ho-Jin Lim. *Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations : Revisiting common assumptions for estimating organic mass*. Aerosol Science & Technology, vol. 35, no. 1, page 602–610, 2001. [www](#)
- [Veres 10] Patrick Veres, James M. Roberts, Ian R. Burling, Carsten Warneke, Joost de Gouw & Robert J. Yokelson. *Measurements of gas-phase inorganic and organic acids from biomass fires by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry*. Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012), vol. 115, no. D23, 2010. [www](#)
- [Voisin 03] D. Voisin, J. N. Smith, H. Sakurai, P. H. McMurry & F. L. Eisele. *Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition*. Aerosol Science and Technology, vol. 37, no. 6, pages 471–475, 2003. [www](#)
- [Volkamer 06] R. Volkamer, J.L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L.T. Molina, D.R. Worsnop & M.J. Molina. *Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution : Ra-*



- pid and higher than expected*. Geophys. Res. Lett, vol. 33, no. 17, page L17811, 2006.
- [Walser 08] Maggie L. Walser, Yury Desyaterik, Julia Laskin, Alexander Laskin & Sergey A. Nizkorodov. *High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 10, no. 7, page 1009, 2008. [www](#)
- [Wang 09] Kaicun Wang, Robert E. Dickinson & Shunlin Liang. *Clear Sky Visibility Has Decreased over Land Globally from 1973 to 2007*. Science, vol. 323, no. 5920, pages 1468–1470, March 2009. PMID : 19286553. [www](#)
- [Williams 06] Brent J. Williams, Allen H. Goldstein, Nathan M. Kreisberg & Susanne V. Hering. *An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols : Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG)*. Aerosol Science and Technology, vol. 40, no. 8, page 627–638, 2006. [www](#)
- [Wozniak 08] A. S. Wozniak, J. E. Bauer, R. L. Sleghter, R. M. Dickhut & P. G. Hatcher. *Technical Note : Molecular characterization of aerosol-derived water soluble organic carbon using ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. Atmos. Chem. Phys, vol. 8, page 5099–5111, 2008.
- [Yatavelli 10] Reddy LN Yatavelli & Joel A. Thornton. *Particulate organic matter detection using a micro-orifice volatilization impactor coupled to a chemical ionization mass spectrometer (MOVI-CIMS)*. Aerosol Science and Technology, vol. 44, no. 1, page 61–74, 2010. [www](#)
- [Zhang 07] Q. Zhang, J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, J. D. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M. R. Alfarra, A. Takami, A. M. Middlebrook, Y. L. Sun, K. Dzepina, E. Dunlea, K. Docherty, P. F. DeCarlo, D. Salcedo, T. Onasch, J. T. Jayne, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama, N. Takegawa, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick,



- S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, P. Williams, K. Bower, R. Bahreini, L. Cottrell, R. J. Griffin, J. Rautiainen, J. Y. Sun, Y. M. Zhang & D. R. Worsnop. *Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes*. *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. 13, page n/a–n/a, 2007. [www](#)
- [Zhang 10] X. Zhang, Z. M. Chen & Y. Zhao. *Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein : significance to the in-cloud SOA production*. *Atmos. Chem. Phys*, vol. 10, no. 19, page 9551–9561, 2010. [www](#)
- [Zhang 11] Qi Zhang, Jose L. Jimenez, Manjula R. Canagaratna, Ingrid M. Ulbrich, Nga L. Ng, Douglas R. Worsnop & Yele Sun. *Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry : a review*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, no. 10, pages 3045–3067, December 2011. [www](#)
- [Zhao 10] Jun Zhao, Fred L. Eisele, Mari Titcombe, Chongai Kuang & Peter H. McMurry. *Chemical ionization mass spectrometric measurements of atmospheric neutral clusters using the cluster-CIMS*. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* (1984–2012), vol. 115, no. D8, 2010. [www](#)
- [Zielinska 04] Barbara Zielinska, John Sagebiel, Jacob D. McDonald, Kevin Whitney & Douglas R. Lawson. *Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 54, no. 9, page 1138–1150, 2004. [www](#)